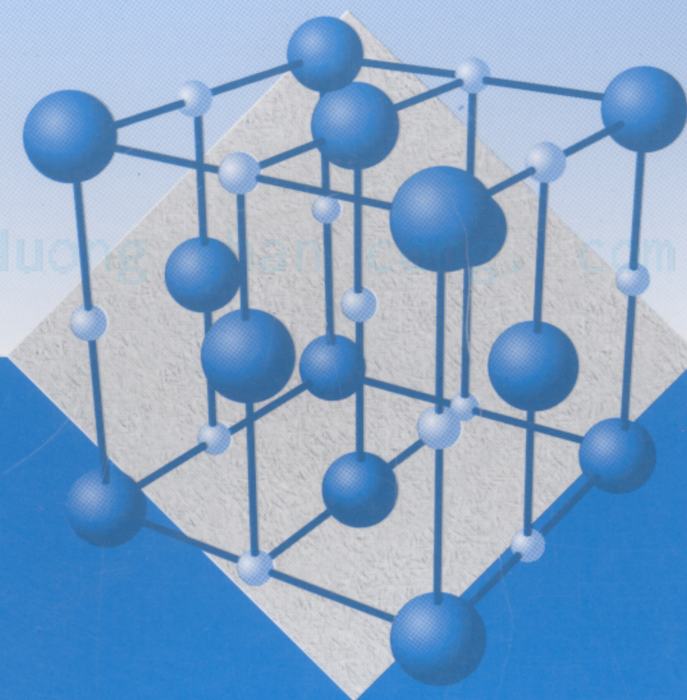


HÓA HỌC

Năm thứ nhất
MPSI và PTSI





NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

HACHETTE
Supérieur

"Cuốn sách này được xuất bản trong khuôn khổ Chương trình Đào tạo Kĩ sư Chất lượng cao tại Việt Nam, với sự trợ giúp của Bộ phận Văn hóa và Hợp tác của Đại Sứ quán Pháp tại nước Cộng hòa Xã hội Chủ nghĩa Việt Nam".

"Cet ouvrage, publié dans le cadre du Programme de Formation d'Ingénieurs d'Excellence au Vietnam bénéficie du soutien du Service Culturel et de Coopération de l'Ambassade de France en République socialiste du Vietnam".

Chimie

1re année

MPSI et PTSI

ANDRÉ DURUPTHY
Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Paul-Cézanne à Aix-en-Provence

ANDRÉ CASALOT
Professeur à l'Université de Provence
(Aix-Marseille I)

ALAIN JAUBERT
Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Thiers à Marseille

CLAUDE MESNIL
Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Hoche à Versailles


HACHETTE
Supérieur

194 – 2006/CXB/12 – 323/GD

Mã số: 7K478T6 – DAI

Hóa học

(Tái bản lần thứ nhất)

ANDRÉ DURUPTHY
Giáo sư các lớp dự bị
Trường Trung học Paul - Cézanne
ở Aix-en-Provence

ANDRÉ CASALOT
Giáo sư Trường Đại học Tổng hợp Provence
(Aix-Marseille I)

ALAIN JAUBERT
Giáo sư các lớp dự bị
Trường Trung học Thiers ở Marseille

CLAUDE MESNIL
Giáo sư các lớp dự bị
Trường Trung học Hoche ở Versailles

Năm thứ nhất
MPSI và PTSI

Người dịch : ĐÀO QUÝ CHIỆU

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Lời nói đầu

Sách này được soạn thảo theo chương trình mới, ban hành tháng 7 năm 1995, của năm thứ nhất Ban MPSI và Ban PTSI. Những phần riêng cho chương trình MPSI sẽ được chỉ rõ trong sách.

Các chương cùng theo một bố cục:

■ **Bài giảng**: trình bày một cách rõ ràng các nội dung của chương trình. Có nhiều **ví dụ và áp dụng**, giúp cho cách tiếp cận được cụ thể và hấp dẫn. Cuối mỗi chương có mục **Điều cần ghi nhớ.**

■ **Bài tập**: nhiều và đa dạng, giúp đánh giá kiến thức và năng lực theo từng bước và sâu kỹ, thường được trích từ các đề thi tuyển. Bài tập được phân loại theo hai đề mục nhằm trắc nghiệm sự hiểu bài và tính vững chắc của kiến thức thu được. **Các bài tập đều có lời giải để ở cuối sách.**

■ **Phụ lục:** Bổ sung những điều cần thiết để thực hiện, ngay từ đầu năm học, những bài thí nghiệm dùng tới *phép đo phổ quang*, *phép đo độ dẫn điện*, *phép đo điện thế* và *phép đo pH.*

■ Sách kết thúc bằng **bảng danh pháp hóa học vô cơ, bảng những hằng số hóa lý** và **mục lục tra cứu.**

Sách được chia thành 11 chương, lần lượt trình bày về **Cấu tạo chất, Nhiệt động học** và **Động học của những hệ hóa học.**

■ Theo đúng chương trình, bài giảng chỉ trình bày những kết quả chính, mà không sa vào tính toán, của Cơ học lượng tử đối với *nguyên tử dạng hidro* và áp dụng những kết quả đó, với độ gần đúng thông thường cho *những nguyên tử khác*. Tiếp theo là *Phân loại tuần hoàn các nguyên tố* và *Kiến trúc phân tử.* Thuyết Lewis và mô hình VSEPR, khái niệm về liên kết phân cực và liên kết cộng hoá trị chuyển chỗ (không định vị) và khái niệm về mesome được trình bày qua những ví dụ đơn giản.

Cấu tạo và tổ chức vật chất ở trạng thái ngưng tụ được trình bày trong hai chương. Chương đầu là về những khái niệm cơ bản của *cấu trúc tinh thể* (mạng, ô mạng, nút, mắt,...) và về những liên kết khác nhau bảo đảm sự cố kết của tinh thể. Chương sau là về các kiểu *tập hợp nguyên tử hoặc ion* thường gặp nhất, trong mối quan hệ với bán kính các hạt hợp thành.

■ Giới hạn ở *những áp dụng Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học*, bài giảng về **Nhiệt hóa học** trình bày những khái niệm cơ bản cần thiết cho khảo sát phản ứng hóa học. Về dung dịch nước chủ yếu là khảo sát **những hiện tượng oxi-hóa khử**. Hệ thức Guldberg-Wagge, chỉ đưa ra mà không chứng minh, cho phép xác định miền ưu thế và miền tồn tại của các loại phần tử trong phản ứng axit-bazơ, phản ứng kết tủa và phản ứng tạo phức.

■ Dựa trên những kiến thức đã học ở lớp cuối cấp Trung học phổ thông, bài giảng về **Động hóa học** đưa ra định nghĩa chặt chẽ về *vận tốc phản ứng* và trình bày định lượng về những yếu tố động học. Trình bày về những *Cơ chế phản ứng* là nhằm minh họa những phương pháp đã được áp dụng trong Động học và cho phép làm rõ sự khác nhau giữa phương trình phản ứng tổng cộng và những giai đoạn cơ bản của phản ứng; sự khác nhau này đã được đề cập ở lớp cuối cấp phổ thông.

Khi biên soạn, chúng tôi ước mong thực hiện được một cuốn sách có tính trong sáng và hấp dẫn, và hi vọng rằng nó sẽ giúp nhiều sinh viên thấy yêu thích môn Hóa học và chuẩn bị tốt cho các kỳ thi tuyển. Chúng tôi sẽ rất sung sướng nếu đạt được những mục tiêu này.

Chúng tôi xin cảm tạ những lời phê bình thỏa đáng của Odile DURUPTHY và Magali GIACINO, những người đã đọc lại bản thảo của chúng tôi.

Chúng tôi cũng xin cảm ơn trước những gợi ý, nhận xét và phê bình của các đồng nghiệp và sinh viên.

CÁC TÁC GIẢ

Mục lục

MÔ HÌNH LƯỢNG TỬ CỦA NGUYÊN TỬ DẠNG HIĐRO

1

Mở đầu

Ở cuối thế kỷ XIX, Vật lý học – với nhiều thành tựu của mình – thể hiện như là một lý thuyết đã hoàn chỉnh. Vật lý học phân biệt hai lĩnh vực là:

■ ***Vật chất**, tạo bởi những hạt vật chất tuân theo những định luật Cơ học. Những định luật này dựa trên những tiên đề của Isaac Newton và những thành tựu của Giải tích toán học. Sự áp dụng chúng cho Thiên văn học thể hiện mĩ mãn ở những tiên đoán được thực nghiệm xác nhận (sự quay trở lại của sao chổi Halley, sự tồn tại của hành tinh Hải vương thuộc Thái dương hệ)*

■ ***Bức xạ**, thể hiện tính chất sóng và tuân theo những định luật điện từ của James Maxwell. Quang lý và quang hình thuộc vào lĩnh vực này.*

Tuy nhiên, có nhiều hiện tượng về tương tác ánh sáng – vật chất đã không thể được giải thích định lượng.

MỤC TIÊU

■ Biết những kết quả giải phương trình *Schrödinger* cho nguyên tử hiđro: xác suất có mặt electron; những số lượng tử *n, l,* m_l; những orbital nguyên tử *s, p, d*.

■ Hiểu cách giải thích phổ phát xạ của nguyên tử hiđro.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

(Chương trình Trung học)

■ Chuyển động tròn đều trong trường COULOMB.

■ Những miền sóng điện từ.

■ Photon và sự truyền năng lượng giữa ánh sáng và vật chất.

■ Phổ vạch và cấu tạo các mức năng lượng của nguyên tử.

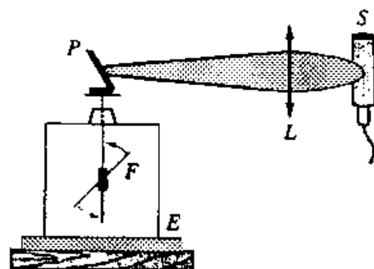
1 Sự hình thành vật lý lượng tử

1.1. Nhắc lại về tương tác ánh sáng - vật chất

■ Những tương tác này thể hiện nhiều cách: hiệu ứng quang điện (do H.HERTZ tìm ra năm 1887) (*H.*1), bức xạ của những vật bị đốt nóng, phổ vạch của nguyên tử (*H.*2),...

Cả thuyết hạt và thuyết sóng đều không thể giải thích định lượng những hiện tượng này, nằm ở biên giới chung của hai thuyết.

■ **Sự lượng tử hóa năng lượng** được M.PLANCK đưa ra năm 1900 để giải thích phổ của vật bị đốt nóng: ông nêu ra tiên đề là sự trao đổi năng lượng giữa vật chất và bức xạ được thực hiện bằng cách hấp thụ hoặc phát ra những năng lượng $n.\varepsilon$ trong đó n là một số nguyên và ε là một lượng năng lượng cơ bản gọi **là lượng tử** năng lượng.



L: thấu kính thạch anh
S: đèn thủy ngân
E: điện nghiệm
F: kim hoặc lá di động
P: tấm kẽm

H.1. *Thí nghiệm làm rõ hiệu ứng quang điện.*

Khi tấm kẽm bị chiếu sáng nó phát ra electron, điện nghiệm, ban đầu tích điện âm, dần dần phóng điện.

Đã nhận được sự phù hợp định lượng với thực nghiệm khi chấp nhận rằng: đối với bức xạ đơn sắc có tần số ν (tức là mạch số ω) thì lượng tử năng lượng được cho bởi hệ thức

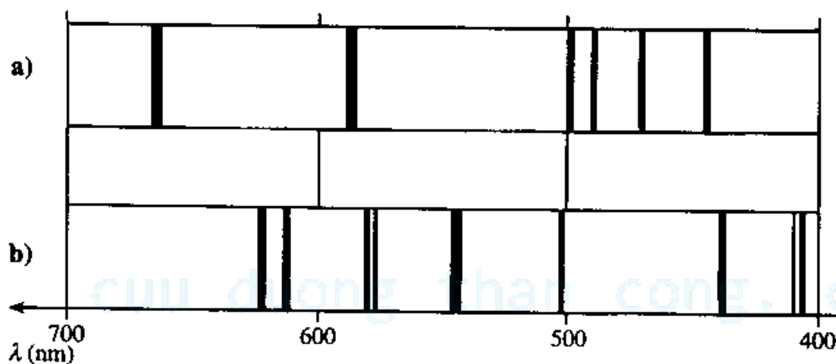
$$\varepsilon = h\nu = \hbar\omega \qquad \text{(I.1)}$$

trong đó h là một hằng phổ quát, được gọi là *hằng Planck*, giá trị được chấp nhận hiện nay là :

$$h = 6,6260755.10^{-34}\,J.s \approx 6,63.10^{-34}\,J.s$$

$\hbar$ được gọi là hằng Planck rút gọn :

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 1,05.10^{-34}\,J.s$$



◀ **H.2.** *Phổ phát xạ của những nguyên tử khác nhau.*
Phổ phát xạ (hoặc hấp thụ) của một nguyên tố luôn luôn gồm cùng những vạch phổ: đó là đặc tính của nguyên tố này:
a) *heli* **b)** *thủy ngân.*

■ Năm 1905, A.EINSTEIN ngoại suy quan điểm của Planck và cho rằng: bức xạ đơn sắc có tần số ν được cấu tạo bởi những **hạt năng lượng** gọi là **photon** và có những tính chất sau :

• Photon là hạt không khối lượng, chuyển động trong chân không với vận tốc ánh sáng c.

• Một photon tần số ν có năng lượng là $\varepsilon = h\nu$ và động lượng là $\vec{p} = \frac{h\nu}{c}.\vec{u}$, trong đó $\vec{u}$, là vectơ đơn vị của hướng lan truyền.

Nhờ mô hình này, A.Einstein đã giải thích được những định luật về hiệu ứng quang điện.

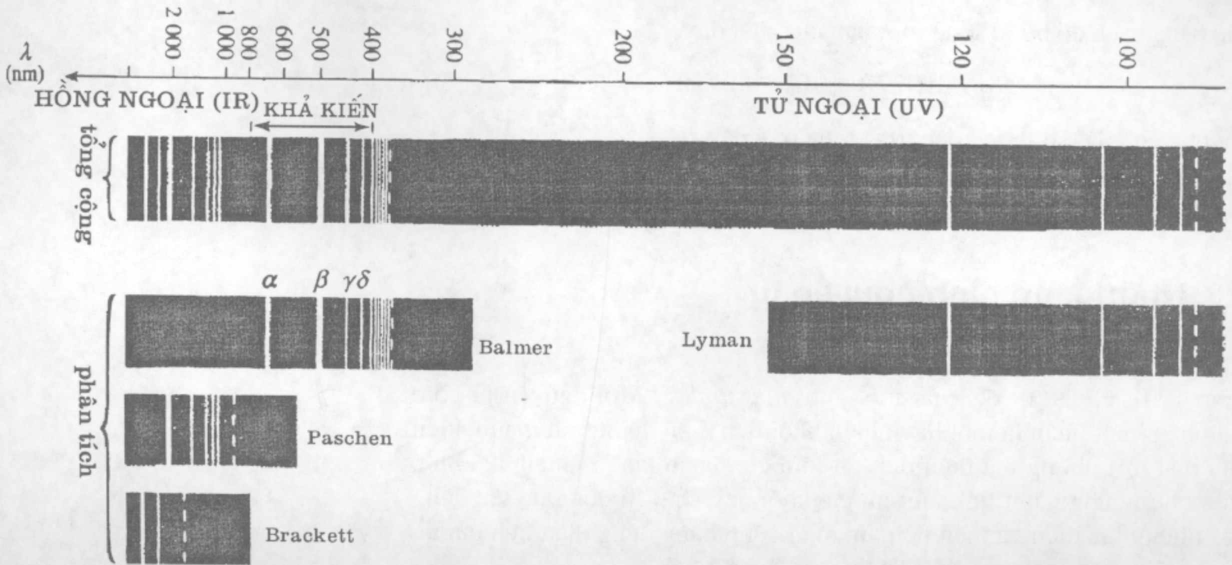
▶ **Để luyện tập : BT 1 và 12.**

1.2. Phổ của nguyên tử hiđro

1.2.1. Sự thu được phổ

Khí hiđro ở áp suất thấp (khoảng 1,5 mbar) được chứa trong ống thủy tinh đường kính nhỏ, hai đầu có hai điện cực kim loại.

Một hiệu điện thế tăng dần được đặt vào hai cực: khi đạt tới khoảng vài trăm von thì thấy có dòng điện chạy qua ống và ống phát ra ánh sáng. Khi đó có một dòng gồm electron và ion dương ; những hạt này va chạm đàn hồi với những phân tử hiđro và làm phân ly một số phân tử. Như vậy là có một hỗn hợp gồm electron, ion, phân tử và nguyên tử hiđro. Những hạt này được kích thích khi va chạm và phát ra những bức xạ điện từ khi chúng bị mất kích thích. Sự phân tách ánh sáng do ống phát ra tạo thành *phổ phát xạ* của nguyên tử hiđro (*H*.3).



H.3. *Phổ nguyên tử hiđro ở gần miền khả kiến. Đối với mỗi dãy, vạch giới hạn được biểu thị bởi các dấu chấm chấm.*

1.2.2. Dáng vẻ của phổ

Phổ phát xạ gồm những dãy vạch mang tên những người tìm ra.

■ **Dãy Balmer**

Dãy này, được tìm thấy đầu tiên vào năm 1885, gồm bốn vạch ở miền khả kiến (*H.4*).

Balmer nhận thấy rằng bước sóng của bốn vạch này thỏa mãn hệ thức sau, với độ chính xác lớn hơn 1/1000:

$$\frac{1}{\lambda} = const.\frac{(n^2-4)}{n^2}, \qquad n \in N^* \qquad \textbf{(I.2)}$$

Dãy này cũng gồm nhiều vạch ở miền tử ngoại (UV) gần. Bước sóng càng giảm thì các vạch càng xít lại gần nhau và cường độ càng giảm. Bắt đầu từ một bước sóng gọi là *bước sóng giới hạn* λ_l ($\lambda_l = 364{,}7 nm$) thì phổ trở nên liên tục và mờ nhạt rất nhanh.

Kí hiệu	H_α	H_β	H_γ	H_δ
λ (nm)	656,3	486,1	434,0	410,2
màu	đỏ	xanh lam	chàm	tím

H.4. *Phổ phát xạ nguyên tử hiđro bao gồm bốn vạch trong miền khả kiến.*

■ **Những dãy khác**

Năm 1906, Lyman tìm được một dãy ở miền tử ngoại xa. Năm 1908, Paschen tìm được một dãy ở miền hồng ngoại (UV) gần. Sau đó những dãy khác được tìm thấy trong miền hồng ngoại. Tất cả các dãy này có cùng cấu trúc như dãy Balmer (độ xít lại nhau của các vạch, cường độ vạch, bước sóng giới hạn).

RYDBERG và RITZ chỉ ra rằng bước sóng của tất cả các vạch có thể được viết dưới dạng :

$$\frac{1}{\lambda_{p,n}} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right), \quad \mathbf{n\ và\ p} \in N^*, \mathbf{p > n.} \qquad (1.3)$$

Đại lượng R_H được gọi là *hằng Rydberg*: nó có thể được xác định chính xác bằng cách đo bước sóng giới hạn của một dãy.

$$R_H = 10979708{,}014 \pm 0{,}013 m^{-1}$$

Số nguyên n là đại lượng đặc trưng của mỗi dãy (*H*.5)

Tên dãy	n	Miền	λ_l (nm)
Lyman	1	U.V.	91.0
Balmer	2	khả kiến + U.V.	364.3
Paschen	3	I.R. gần	820,0
Brackett	4	I.R.	1460
Pfund	5	I.R.	2280

H.5. *Đặc tính của những vạch chính của nguyên tử hiđro.*

Hiện nay đã biết mọi dãy vạch cho tới n = 27.

▶ **Để luyện tập: BT 4 và 5.**

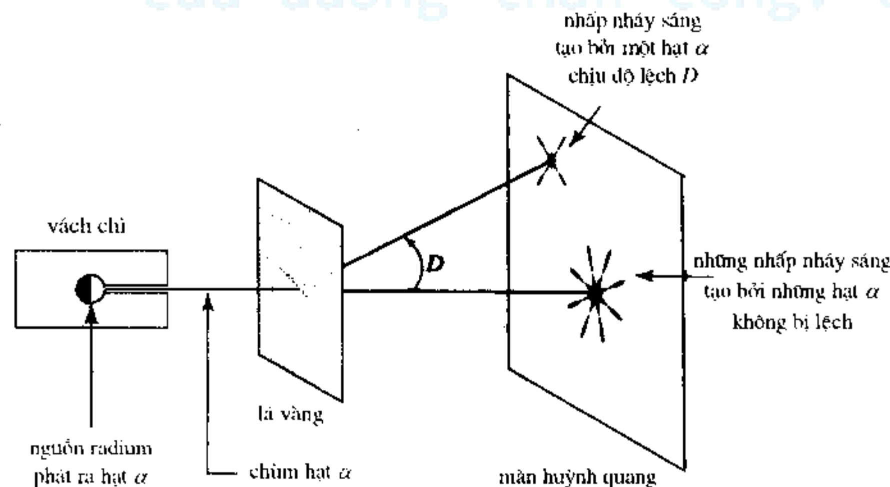
1.3. Những mô hình nguyên tử

1.3.1. Lịch sử

Năm 1901, J.PERRIN đề xuất mô hình *hành tinh* : "Mỗi nguyên tử gồm hai phần: một phần là một hay nhiều khối tích điện dương rất mạnh, kiểu như mặt trời dương mà điện tích rất lớn, còn phần kia là những hạt nhỏ, kiểu như những hành tinh âm; những khối này chuyển động do tác dụng của những lực điện và điện tích âm tổng cộng bằng đúng điện tích dương do đó nguyên tử là trung hòa điện".

Năm 1903, J.-J.THOMSON đề xuất mô hình *tiểu cầu*: nguyên tử là một quả cầu nhỏ có điện tích dương, những electron chuyển động bên trong quả cầu này.

Năm 1911, E.RUTHERFORD làm thí nghiệm tán xạ hạt α bởi lá vàng mỏng (*H.6*). Kết quả quan sát cho thấy mô hình Thomson là không đúng.



H.6. *Tán xạ hạt α do lá vàng. Hầu hết các hạt α đi qua mà không bị lệch tuy lá vàng gồm hàng ngàn lớp nguyên tử.*

■ **Những dãy khác**

Năm 1906, Lyman tìm được một dãy ở miền tử ngoại xa. Năm 1908, Paschen tìm được một dãy ở miền hồng ngoại (UV) gần. Sau đó những dãy khác được tìm thấy trong miền hồng ngoại. Tất cả các dãy này có cùng cấu trúc như dãy Balmer (độ xít lại nhau của các vạch, cường độ vạch, bước sóng giới hạn).

RYDBERG và RITZ chỉ ra rằng bước sóng của tất cả các vạch có thể được viết dưới dạng :

$$\frac{1}{\lambda_{p,n}} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right), \quad \mathbf{n \text{ và } p} \in N^*, \mathbf{p > n}. \qquad \textbf{(1.3)}$$

Đại lượng R_H được gọi là *hằng Rydberg*: nó có thể được xác định chính xác bằng cách đo bước sóng giới hạn của một dãy.

$$R_H = 10979708,014 \pm 0,013 m^{-1}$$

Số nguyên n là đại lượng đặc trưng của mỗi dãy (*H*.5)

Tên dãy	n	Miền	λ_l (nm)
Lyman	1	U.V.	91.0
Balmer	2	khả kiến + U.V.	364.3
Paschen	3	I.R. gần	820.0
Brackett	4	I.R.	1460
Pfund	5	I.R.	2280

H.5. *Đặc tính của những vạch chính của nguyên tử hidro.*

Hiện nay đã biết mọi dãy vạch cho tới n = 27.

▶ **Để luyện tập: BT 4 và 5.**

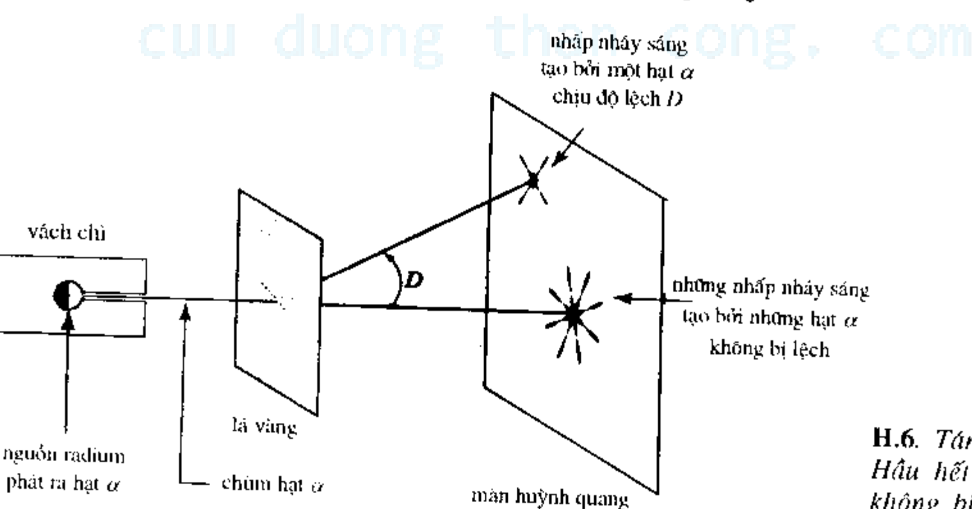
1.3. Những mô hình nguyên tử

1.3.1. Lịch sử

Năm 1901, J.PERRIN đề xuất mô hình *hành tinh* : "Mỗi nguyên tử gồm hai phần: một phần là một hay nhiều khối tích điện dương rất mạnh, kiểu như mặt trời dương mà điện tích rất lớn, còn phần kia là những hạt nhỏ, kiểu như những hành tinh âm; những khối này chuyển động do tác dụng của những lực điện và điện tích âm tổng cộng bằng đúng điện tích dương do đó nguyên tử là trung hòa điện".

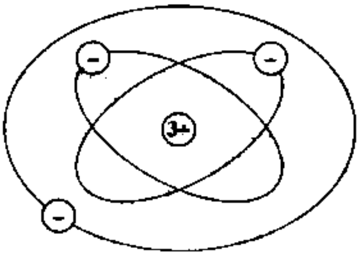
Năm 1903, J.-J.THOMSON đề xuất mô hình *tiểu cầu*: nguyên tử là một quả cầu nhỏ có điện tích dương, những electron chuyển động bên trong quả cầu này.

Năm 1911, E.RUTHERFORD làm thí nghiệm tán xạ hạt α bởi lá vàng mỏng (*H.6*). Kết quả quan sát cho thấy mô hình Thomson là không đúng.



H.6. *Tán xạ hạt α do lá vàng. Hầu hết các hạt α đi qua mà không bị lệch tuy lá vàng gồm hàng ngàn lớp nguyên tử.*

Do đó Rutherford đã sửa đổi mô hình hành tinh thành như sau : một hạt nhân trung tâm duy nhất tích điện dương, các electron quay quanh hạt nhân theo những quỹ đạo tròn (*H.7*).



H.7. *Mô hình hành tinh nguyên tử. Nguyên tử được biểu thị là liti.*

Ta trình bày mô hình này qua ví dụ là nguyên tử hiđro.

Nguyên tử hiđro gồm một proton và một electron. Khối lượng proton gần bằng 2000 lần khối lượng electron nên có thể coi proton như cố định; hệ quy chiếu có gốc là nhân có thể coi là hệ Galilée.

Những lực tác động lên electron P có khối lượng m_e, là lực hấp dẫn $\overrightarrow{f_{gr}}$ và lực tĩnh điện $\overrightarrow{f_{el}}$ do hạt nhân tác động.

Đặt $\overrightarrow{OP} = r.\overrightarrow{u_r}$.

Những lực này tuân theo những tiên đề NEWTON và COULOMB :

$$\overrightarrow{f_{gr}} = -G.m_e.m_p.\frac{\overrightarrow{u_r}}{r^2}$$

$$\overrightarrow{f_{el}} = +\frac{(-e).(+e)}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{\overrightarrow{u_r}}{r^2}$$

Môđun của lực hấp dẫn rất nhỏ so với môđun của lực tĩnh điện :

$$\frac{\left\|\overrightarrow{f_{el}}\right\|}{\left\|\overrightarrow{f_{gr}}\right\|} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{1}{G.m_e.m_p}$$

$$= \frac{(1,60.10^{-19})^2}{4.3,14.8,85.10^{-12}}.\frac{1}{6,67.10^{-11}.9,11.10^{-31}.1,67.10^{-27}}$$

$$\approx 2,27.10^{39}!$$

Như vậy có thể bỏ qua tương tác hấp dẫn so với tương tác tĩnh điện.

Áp dụng cho electron trong hệ mà gốc là nhân nguyên tử, nguyên lý cơ bản của động lực học được biểu diễn bởi :

$$m_e.\vec{a} = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{\overrightarrow{u_r}}{r^2}$$ ($\vec{a}$ là gia tốc của electron)

Các kiểu quỹ đạo suy từ phương trình này sẽ được trình bày trong giáo trình Cơ học ; ở đây chỉ xét những quỹ đạo tròn mà tâm là hạt nhân.

Có thể lập được (xem *phần đóng khung, trang sau*) hệ thức giữa bán kính r của quỹ đạo tròn và năng lượng toàn phần E của nguyên tử :

$$E = \frac{-e^2}{8\pi\varepsilon_0}.\frac{1}{r}$$

Nhưng mô hình cổ điển này không nhất quán. Khi chuyển động trên những quỹ đạo tròn, các electron có gia tốc pháp tuyến khác không. Mà theo vật lý cổ điển thì hạt tích điện có gia tốc sẽ phát năng lượng liên tục; do đó năng lượng của nguyên tử sẽ giảm liên tục và electron sẽ dần dần rơi vào nhân : như vậy nguyên tử sẽ là một cơ cấu không bền vững!

Biểu thức của cơ năng của nguyên tử hiđro

Dùng cách biểu diễn theo hệ quy chiếu Frenet ($\vec{u}_T$, $\vec{u}_N$, $\vec{u}_B$) (H.8)

Khi đó, vectơ gia tốc có thành phần là :

$$\vec{a} = \frac{dv}{dt}.\vec{u}_T + \frac{v^2}{R}.\vec{u}_N$$

Bán kính cong R của vòng tròn bằng bán kính r của nó. Với quỹ đạo tròn tâm ở gốc thì :

$$\vec{u}_r = -\vec{u}_N$$

Hệ thức ở trên có dạng :

$$m_e.\left(\frac{dv}{dt}.\vec{u}_T + \frac{v^2}{r}.\vec{u}_N\right) = +\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{\vec{u}_N}{r^2}$$

Bằng nhận dạng ta được hai hệ thức :

$$m_e.\frac{dv}{dt} = 0$$

$$m_e.\frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{1}{r^2}$$

Gia tốc tiếp tuyến bằng không nên chuyển động tròn này phải là đều.

Chuẩn của vectơ vận tốc v phụ thuộc r theo hệ thức :

$$v = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e}}.\sqrt{\frac{1}{r}}$$

Năng lượng toàn phần E của nguyên tử bằng tổng động năng K của electron và thế năng tương tác tĩnh điện E_p.

$$K = \frac{1}{2}m_e.v^2 = \frac{+e^2}{8\pi\varepsilon_0}.\frac{1}{r}$$

Như sẽ thấy trong giáo trình Vật lý, thế năng ứng với lực tĩnh điện cho bởi hệ thức :

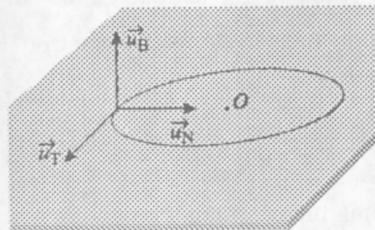
$$E_p = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{1}{r} + const$$

Theo quy ước, chọn hằng bằng không nghĩa là coi thế năng bằng không khi proton và electron vô cùng xa nhau.

Khi đó :

$$E = K + E_p = \frac{+e^2}{8\pi\varepsilon_0}.\frac{1}{r} + \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{1}{r}$$

$$E = \frac{-e^2}{8\pi\varepsilon_0}.\frac{1}{r}$$



H.8. *Hệ quy chiếu Frenet.*
$\vec{u}_T$ là vectơ đơn vị của tiếp tuyến với đường cong.
$\vec{u}_N$ là vectơ đơn vị pháp tuyến (với đường tròn, nó trùng với bán kính) hướng về tâm đường tròn.
$\vec{u}_B$ vuông góc với mặt phẳng của đường cong.
Tam diện ($\vec{u}_T, \vec{u}_N, \vec{u}_B$) là thuận.

1.3.2. Mô hình Bohr (1913)

■ Để khắc phục tính không nhất quán của mô hình Rutherford, Niels BOHR đã vận dụng thuyết lượng tử hóa của Planck và chấp nhận rằng: muốn cho quỹ đạo tròn là bền vững thì bán kính r của quỹ đạo và vận tốc v của electron phải thỏa mãn hệ thức:

$$m_e.v.r = n.\hbar \ , \ \text{với } n \in N^*$$

Chuẩn của vectơ vận tốc v liên hệ với bán kính r theo hệ thức:

$$v = \sqrt{\frac{e^2}{4.\pi.\varepsilon_0.m_e}}.\sqrt{\frac{1}{r}}$$

Điều kiện lượng tử hóa $m_e.v.r = n.\hbar$ dẫn đến hệ thức:

$$r = n^2.\frac{4\pi.\varepsilon_0.\hbar^2}{m_e.e^2} = n^2.\frac{\varepsilon_0.h^2}{\pi.m_e.e^2}$$

Đại lượng $\frac{4\pi.\varepsilon_0.\hbar^2}{m_e.e^2} = \frac{\varepsilon_0.h^2}{\pi.m_e.e^2}$ này đồng nhất với độ dài cho nên, theo truyền thống, nó được gọi là *bán kính Bohr* và kí hiệu là a_0.

$$a_0 = \frac{4\pi.\varepsilon_0.\hbar^2}{m_e.e^2} = \frac{\varepsilon_0.h^2}{\pi.m_e.e^2} \qquad \text{(I.4)}$$

Như vậy, những quỹ đạo bền vững của electron là những vòng tròn có bán kính r sao cho:

$$r = n^2.a_0$$

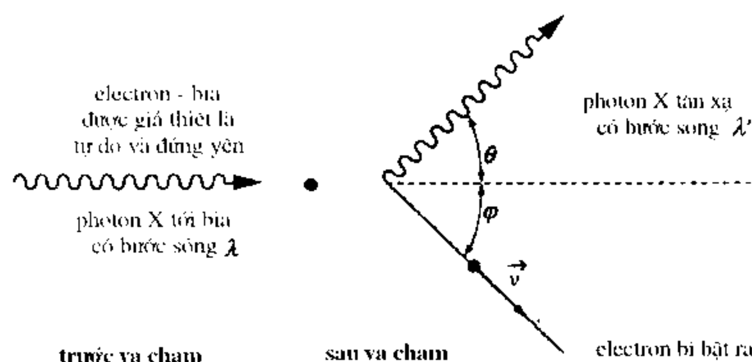
■ Có thể suy ra những giá trị tương ứng của năng lượng toàn phần E của nguyên tử. Vì r bị lượng tử hoá bởi n nên E cũng bị lượng tử hóa như vậy:

$$E_n = \frac{-m_e.e^4}{8.\varepsilon_0^2.h^2}.\frac{1}{n^2} = \frac{-e^2}{8\pi.\varepsilon_0.a_0}.\frac{1}{n^2} \qquad (1.5)$$

Mô hình Bohr là một thành tựu rất lớn. Từ những mức năng lượng của mô hình này và từ giả thuyết Einstein về năng lượng của proton với tần số ν, có thể suy ra dáng vẻ của phổ nguyên tử hiđro.

1.3.3. Về sự cần thiết của một môn Vật lý mới

Tuy đã được hoàn chỉnh thêm nhiều, mô hình Bohr không thể giải thích được phổ của những nguyên tử khác nguyên tử hiđro.



◀ **H.9**. *Hiệu ứng Compton (1922). Một chùm tia X bắn vào bia graphit , những tia X bị tán xạ (theo hướng θ) bởi những electron của graphit, có bước sóng λ' lớn hơn bước sóng của những tia X tới.*
Hiệu (λ' − λ) phụ thuộc vào góc tán xạ θ.
Hiệu ứng này không thể giải thích bằng vật lý cổ điển.

Nhiều sự kiện thực nghiệm khác, ví dụ hiệu ứng Compton (*H*.9), đã thúc đẩy những nhà vật lý mở rộng lưỡng tính sóng-hạt ra cho tất cả các hạt, như đã làm với photon. Năm 1923, L.de BROGLIE sáng lập ra môn cơ học sóng.

Công trình của de Broglie được bổ sung bằng những công trình của E.SCHRÖDINGER, W.HEISENBERG, W.PAULI và P.A.M.DIRAC và thường được gọi phổ biến là Vật lý lượng tử. Nhờ Vật lý lượng tử mà đã có những tiến bộ quyết định trong việc tìm hiểu những hiện tượng rất khác nhau như chất bán dẫn, Vật lý thiên văn, laser và dĩ nhiên là có cả môn Hóa học!

Ta hãy xét những ý tưởng lớn của thuyết này.

1.4. Những khái niệm cơ bản của Vật lý lượng tử

1.4.1. Vật lý cổ điển và Vật lý lượng tử

Tuy rằng Vật lý lượng tử có thể áp dụng được cho mọi hệ, Vật lý cổ điển vẫn còn là một mô hình chấp nhận được đối với nhiều trường hợp.

Liệu có tồn tại một tiêu chí cho biết khi nào có thể áp dụng được Vật lý cổ điển và khi nào cần đến Vật lý lượng tử?

Tiêu chí này dựa trên hằng Planck h, một đại lượng có thể gọi là hằng đặc trưng cho những hiện tượng lượng tử. Trước hết, nhớ lại rằng:

$$h \approx 6,63.10^{-34}\,J.s$$

h đồng nhất với một "tác dụng" nghĩa là tích của năng lượng × thời gian hoặc độ dài × động lượng hoặc là một momen động (*H*.10) : h là "lượng tử tác dụng" cũng như e là lượng tử điện tích.

Nếu hệ mà biến "tác dụng" có cùng cỡ lớn với h thì bắt buộc phải dùng đến Cơ học lượng tử. Ngược lại, nếu "tác dụng" rất lớn so với h thì các định luật của Vật lý cổ điển vẫn áp dụng được.

Ví dụ:

• Năng lượng ion hóa nguyên tử hiđro xác định bằng thực nghiệm là E = 13,6 eV (*), giá trị này không phụ thuộc vào mô hình nguyên tử.

• Mặt khác, trong phổ của nó có vạch mà bước sóng gần với 0,6 μm.

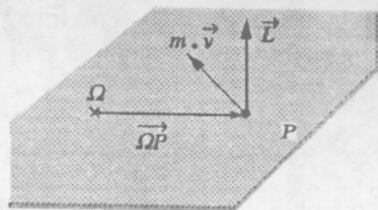
Trong chân không, bước sóng λ liên hệ với tần số ν bởi hệ thức:

$$c = \lambda.\nu$$

Vì $1/\nu$ đồng nhất với thời gian nên nó biểu thị thời lượng đặc trưng của một trạng thái năng lượng của nguyên tử hiđro. Vận dụng nó để tạo thành một "tác dụng" **a** đặc trưng cho hệ này:

$$\mathbf{a} = \frac{E}{\nu} = E.\frac{\lambda}{c} = \frac{13,6.1,6.10^{-19}.0,6.10^{-6}}{3.10^{8}} \approx 4,3.10^{-33}\,J.s \approx 6h$$

Tác dụng này có cùng cỡ lớn với h: chỉ có thể khảo sát nguyên tử hiđro trong khuôn khổ của Vật lý lượng tử!



H.10. *Momen động học.*

Nếu hạt P có khối lượng m và vận tốc $\vec{v}$ thì vectơ momen động học $\vec{L}$ của nó đối với điểm Ω được định nghĩa bởi

$$\vec{L} = \overrightarrow{\Omega P} \wedge m.\vec{v}$$

Chú ý rằng $m_e.v.r$, được lượng tử hóa bởi Bohr, biểu thị chuẩn của momen động học của electron đối với nhân.

(*) electron – von (eV) là năng lượng mà một electron có được khi nó, ban đầu đứng yên, được gia tốc bởi hiệu số điện thế một von

$$1eV = 1,602.10^{-19}\,J$$

1.4.2. Những hàm sóng

1.4.2.1. Định nghĩa

Mỗi hạt chuyển động được gắn với một sóng mà biên độ phụ thuộc các toạ độ không gian và thời gian của hạt nghĩa là Ψ (*x, y, z, t*). Ψ được gọi là *hàm sóng* của hạt. Ψ không có ý nghĩa vật lý nhưng chứa đựng tất cả các thông tin liên quan tới hạt. Ψ có thể là một hàm phức.

1.4.2.2. Hàm sóng và xác suất

■ Xét điểm $M_0(x_0, y_0, z_0)$ ở thời điểm t. Xác suất tìm thấy hạt ở lân cận M_0 (nghĩa là ở trong lập phương có cạnh dx, dy, dz mà tâm là M_o) là gì ? (*H*.11)

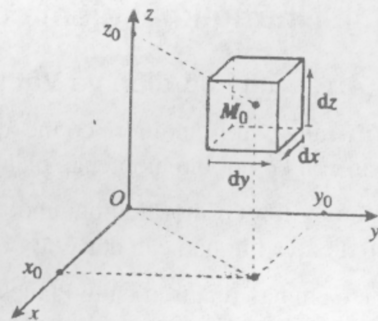
Theo định nghĩa, xác suất d^3P này là:

$$d^3P = \Psi^*(x_0, y_0, z_0, t).\Psi(x_0, y_0, z_0, t).dx.dy.dz \qquad \textbf{(I.6)}$$

• Ψ^* là *hàm phức liên hợp* của Ψ : Ψ^* thu được bằng cách đổi i thành -*i* trong Ψ ; ($i^2 = -1$) .

• d*x*.d*y*.d*z* là nguyên tố thể tích trong tọa độ Descartes; một cách tổng quát hơn thì đó là nguyên tố thể tích mà tâm là M_0, ký hiệu là $d^3\tau(M_0)$

• Đại lượng $\Psi^*.\Psi$, được gọi là *bình phương của chuẩn*. Nó đồng nhất với xác suất theo đơn vị thể tích và biểu thị mật độ xác suất có mặt hạt ở điểm M_0 và thời điểm t, ký hiệu là D(M_0, t)

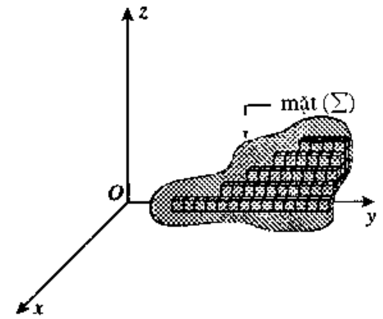


H.11. Nguyên tố thể tích trong tọa độ Descartes.

<u>*Chú thích*</u>: *Nếu Ψ là hàm với những giá trị thực thì $\Psi^*.\Psi$ chính là Ψ^2*

■ Xác suất $P(\tau)$ tìm thấy hạt trong thể tích τ (*H*.12) được tính bằng tích phân theo bình phương của chuẩn; vì vậy Ψ được nói là *bình phương cộng được*.

$$P(\tau,t) = \iiint_{\tau} D(M,t).d^3\tau(M) = \iiint \Psi^*(M,t).\Psi(M,t).d^3\tau(M)$$



H.12. *Xác định $P(\tau)$, xác suất tìm thấy hạt ở trong thể tích τ.*
Mặt đóng Σ giới hạn thể tích τ. Chia τ thành vô số hình lập phương nhỏ có thể tích $d^3\tau$ và lấy tổng xác suất có mặt trong mỗi hình lập phương ; như vậy tính được tích phân bội ba vì có ba biến.

1.4.2.3. Chuẩn hóa

Ý nghĩa xác suất của Ψ đòi hỏi Ψ phải thỏa mãn một số điều kiện: nếu lấy thể tích là toàn bộ vũ trụ thì chắc chắn là tìm thấy hạt ở bất kỳ thời điểm nào nghĩa là xác suất tìm thấy hạt trong toàn bộ vũ trụ là bằng một. Vì vậy Ψ phải thỏa mãn điều kiện sau, gọi là **điều kiện chuẩn hóa** :

$$\iiint_{\text{toàn không gian}} \Psi^*.\Psi.d^3\tau = 1 \qquad (1.7)$$

1.4.2.4. Trạng thái ổn định (còn gọi là trạng thái dừng)

Định nghĩa :

Hệ *ở trạng thái ổn định* nếu các đặc trưng của nó không phụ thuộc thời gian.

Có thể chứng minh rằng khi đó hàm sóng $\Psi(x, y, z, t)$ có thể viết dưới dạng tích (E là năng lượng của trạng thái mô tả bởi Ψ) :

$$\Psi(x,y,z,t) = \Psi(x,y,z).\exp(i.E.t)$$

Khi đó đại lượng liên hợp $\Psi^*(x,y,z,t)$ được viết là $\Psi^*(x,y,z).\exp(-i.E.t)$.

Mật độ xác suất có mặt hạt ở điểm M là :

$$D(M,t) = \Psi^*(M,t).\Psi(M,t) = \Psi^*(M).\exp(-i.E.t).\Psi(M).\exp(+i.E.t)$$

Mà: $\exp(-i.E.t).\exp(+i.E.t) = 1$

Cho nên : $D(M,t) = \Psi^*(M).\Psi(M)$

Theo đúng với định nghĩa của hệ ổn định, mật độ xác suất có mặt chỉ phụ thuộc điểm được xét.

Từ đây về sau, ta chỉ xét những hệ ổn định và chỉ quan tâm tới phần không gian *Ψ(M)* của hàm sóng.

1.4.3. Phương trình với trị riêng của năng lượng của hệ ổn định

1.4.3.1. Phương trình Schrödinger

Có thể nói phương trình Schrödinger là phương trình cơ bản của Vật lý lượng tử. Nếu *E* là năng lượng toàn phần của hệ (tổng động năng *K* và thế năng E_p) thì phương trình Schrödinger viết dưới dạng tượng trưng là :

$$H\Psi = E.\Psi$$

Trong phương trình này :

• *H* biểu thị một toán tử (*xem phần đóng khung, trang sau*), gọi là *toán tử Hamilton*. Khi *H* được áp vào hàm Ψ thì sẽ biến đổi Ψ thành một hàm khác. Biểu thức của *H* phụ thuộc hệ khảo sát nghĩa là phụ thuộc những tương tác của hạt phải chịu tác động.

• $E.\Psi$ biểu thị tích của hàm sóng Ψ với giá trị năng lượng *E* gắn với hàm Ψ.

Giải phương trình Schrödinger là xác định những hàm Ψ mà sau khi chịu tác dụng của H sẽ bằng tích của Ψ với một đại lượng vô hướng E : những hàm này được gọi là **những hàm riêng** của toán tử Hamilton; những giá trị của E kết hợp với những hàm này gọi là **những trị riêng** của năng lượng của hệ.

Toán tử và hàm riêng	
■ **Toán tử 0** là một đối tượng toán học mà khi được áp vào *hàm $x \to f(x)$ sẽ biến đổi hàm này thành một hàm khác.* *Ví dụ :* *Toán tử "trị tuyệt đối ||" biến đổi f(x) thành |f(x)|.* *Toán tử "đạo hàm theo x,* $\frac{d}{dx}$ *" biến đổi f(x) thành* $\frac{df(x)}{dx}$ ■ *Những* **hàm riêng** *của toán tử 0 là những hàm thỏa mãn hằng đẳng thức sau :* $0f = a.f$ *; trong đó a là một vô hướng.* *Kết quả của việc áp 0 vào một trong những hàm riêng f là bằng f nhân với một số gọi là trị riêng kết hợp với f.*	*Ví dụ :* Những *hàm riêng* của toán tử đạo hàm $\frac{d}{dx}$ thỏa mãn hằng đẳng thức : $\frac{df(x)}{dx} = a.f(x)$ Dễ dàng kiểm chứng rằng : những hàm $x \to \lambda.\exp(\alpha . x)$; trong đó λ và α là thực) là *những hàm riêng* của toán tử $\frac{d}{dx}$, và trị riêng kết hợp với một trong những hàm riêng này là bằng số thực α.

1.4.3.2. Lượng tử hóa năng lượng

Nghiệm của phương trình Schrödinger là những hàm Ψ phụ thuộc tham số E. Những hàm này chỉ có thể đóng vai trò hàm sóng nếu chúng có một số tính chất nhất định : ví dụ, chúng phải thỏa mãn điều kiện chuẩn hóa mà điều này chỉ có được đối với những giá trị nhất định của E : **năng lượng của hệ bị lượng tử hóa.**

▶ Luyện tập : BT 21.

1.4.4. Bất đẳng thức Heisenberg

Biết hàm sóng của hạt cho phép xác định được giá trị có thể có nhất của những "đại lượng (có thể) quan sát được" của hạt này : Đó là những *trị riêng* gắn với trạng thái này. Tuy nhiên, **mọi đại lượng vật lý của thế giới vĩ mô không thể đồng thời quan sát được trong thế giới vi mô.** Điều này cũng đúng đối với các đại lượng "liên hợp" nghĩa là tích của chúng tương ứng với một "tác dụng" ví dụ như năng lượng và thời lượng, vị trí và động lượng,... Những đại lượng này được nói là "không tương thích" và bị chi phối bởi *những bất đẳng thức Heisenberg.*

1.4.4.1. Năng lượng và thời lượng (durée)

Nếu một hệ có thời lượng sống cỡ δt thì năng lượng E của nó sẽ bị phân tán trong một khoảng có độ rộng δE sao cho :

$$\delta E.\delta t \geq \frac{h}{2\pi} \qquad (1.8)$$

Năng lượng của một trạng thái chỉ được xác định một cách chính xác nếu trạng thái có thời lượng sống rất dài nghĩa là nếu trạng thái này rất bền. Hệ quả của sự giới hạn này là tất cả các vạch phổ đều có một độ rộng nhất định.

1.4.4.2. Vị trí và động lượng

Nếu một hạt ở cách gốc là r và có độ phân tán là δr thì chuẩn của động lượng của nó bị phân tán trong khoảng δp sao cho

$$\delta p.\delta r \geq \frac{h}{2\pi}$$

Động lượng của hệ chỉ xác định chính xác nếu ở trạng thái này hệ có độ duỗi không gian rất lớn.

Áp dụng 1

Eq là năng lượng của một trạng thái kích thích: E_1 là năng lượng ở mức cơ bản;

Thời lượng sống trung bình của trạng thái kích thích là

$$\delta t = 10^{-8} s.$$

Độ mở rộng $\delta\nu/\nu$ của vạch phổ sẽ có cỡ lớn như thế nào?

Dữ kiện: $\lambda = 10\mu m$

E_q bị phân tán trong một khoảng có độ rộng

$$\delta E_q > \frac{h}{2\pi.\delta t}$$

Nếu $\nu_{q\to 1}$ là tần số của bức xạ ứng với sự dịch chuyển giữa E_q và E_1 thì:

$$\Delta E_{q\to 1} = E_q - E_1 = h.\nu_{q\to 1}$$

Vì E_q bị phân tán trong δE_q nên $\Delta E_{q\to 1}$ cũng bị phân tán như vậy; do đó $\nu_{q\to 1}$ bị phân tán trong khoảng δν (*H*.13) sao cho :

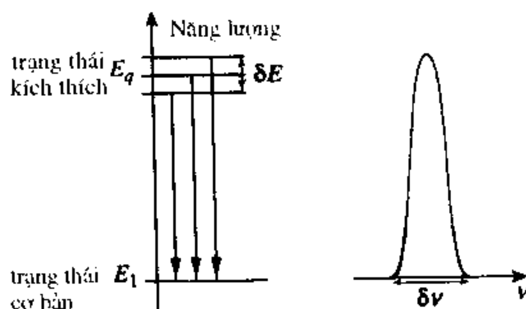
$$\delta\nu_{q\to 1} \geq \frac{1}{2\pi.\delta t} = 1{,}6.10^7 Hz$$

$\delta\nu_{q\to 1}$ rất nhỏ so với các tần số bức xạ trong miền khả kiến và cả miền hồng ngoại.

Với $\lambda = 10\mu m, \nu = c/\lambda = 3.10^{13} Hz$;

$\delta\nu/\nu$ cỡ 5.10^{-7} !

Chú thích: Có nhiều nguyên nhân khác làm mở rộng vạch phổ mà nói chung ảnh hưởng của chúng quan trọng hơn nhiều so với những bất định Heisenberg.



H.13. *Một nguyên nhân làm mở rộng vạch phổ.*

2 Mô hình lượng tử của nguyên tử hiđro

2.1. Hàm sóng và năng lượng của nguyên tử hiđro

2.1.1. Lập phương trình

Hệ gồm một electron và một proton được khảo sát trong khuôn khổ gần đúng Born-Oppenheimer nghĩa là cho rằng nhân là hoàn toàn định vị; điều này là chính đáng vì khối lượng của nhân rất lớn so với electron (1840 lần đối với nguyên tử ^1H). Nguyên tử hiđro ứng với những *trạng thái liên kết* của hệ: trong kiểu trạng thái này, proton và electron ở gần nhau.

Hơn nữa, như đã thấy trong mô hình Bohr, có thể bỏ qua tương tác hấp dẫn so với tương tác tĩnh điện.

Không gian được quy chiếu về tam diện $Oxyz$ mà gốc trùng với vị trí của nhân. Đối với một nguyên tử hiđro *cô lập* (đây là hệ ta xét) thì không gian là *đẳng hướng* nên vị trí của các trục là tùy ý. Thế năng của hệ có nguồn gốc tĩnh điện và chỉ cần để ý tới khoảng cách nhân-electron cho nên dùng tọa độ cầu gốc O rất là tiện (*H*.14)

Việc giải phương trình Schrödinger cho hệ này dẫn tới những hàm sóng Ψ phụ thuộc các biến r, θ và φ.

Hệ là đẳng hướng khi các tính chất của nó là như nhau đối với mọi hướng không gian.

2.1.2. Hàm sóng

Đặt *tiên nghiệm* rằng $\Psi(r,\theta,\varphi)$ là tích của ba hàm, mỗi hàm chỉ phụ thuộc một biến :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \,.\, \Theta(\theta) \,.\, \Phi(\varphi)$$

• $R(r)$ gọi là *phần xuyên tâm* của Ψ vì chỉ phụ thuộc vào r.

• Tích $\Theta(\theta).\Phi(\varphi)$ thường được ký hiệu là $Y(\theta, \varphi)$ gọi là *phần góc* của Ψ vì nó chỉ phụ thuộc vào các tọa độ góc θ và φ.

2.1.2.1. Định nghĩa các số lượng tử

Ý nghĩa xác suất của Ψ và những điều kiện toán học kéo theo (bình phương tổng được, tính có đạo hàm, tính xác định duy nhất ở mỗi điểm của không gian) đã áp đặt những điều ràng buộc cho các hàm R, Θ và Φ, thể hiện ở những thông số gọi là **số lượng tử**.

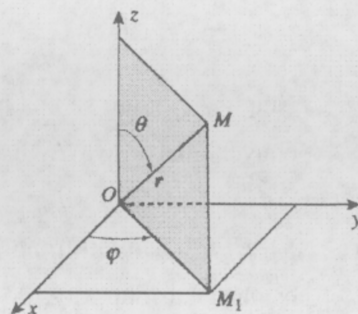
• $\Phi(\varphi)$ phụ thuộc một thông số m_ℓ : m_ℓ là một số nguyên tương đối và được gọi là *số lượng tử từ*, do đó $\Phi(\varphi)$ có kí hiệu $\Phi_m(\varphi)$.

• $\Theta(\theta)$ phụ thuộc hai thông số : $|m_\ell|$ và ℓ ; ℓ là số nguyên dương hoặc bằng số không và được gọi là *số lượng tử phương vị* (hoặc *phụ*), do đó $\Theta(\theta)$ có ký hiệu $\Theta_{|m_\ell|,\ell}(\theta)$.

• $R(r)$ phụ thuộc hai thông số : ℓ và n ; n là số nguyên dương và được gọi là *số lượng tử chính*, do đó $R(r)$ có ký hiệu $R_{n,\ell}(r)$.

Hàm sóng nghiệm của phương trình Schrodinger phụ thuộc ba số lượng tử, n, ℓ và m_ℓ ; biết những giá trị này thì hàm riêng được hoàn toàn xác định :

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\varphi) = R_{n,\ell}(r) \,.\, \Theta_{\ell,|m_\ell|}(\theta) \,.\, \Phi_{m_\ell}(\varphi)$$



H.14. *Biểu diễn tọa độ cầu.*

• *Trong tọa độ Descartes, điểm M được xác định bởi bộ ba (x, y, z). Nhưng cũng có thể dùng bộ ba (r, θ, φ) trong đó θ và φ là những số đo góc còn r là khoảng cách :*

$$r = OM$$

$$\theta = (Oz\,;\,OM)\,;\ \varphi = (Ox\,;\,OM_1)$$

• *Để bao gồm được toàn bộ không gian, phải cho r biến thiên từ 0 đến +∞, θ biến thiên từ 0 đến π và φ biến thiên từ 0 đến 2π.*

Hệ thức giữa tọa độ Descartes và tọa độ cầu là :

$$z = r\,.\,\cos\theta$$
$$x = r\,.\,\sin\theta\,.\,\cos\theta$$
$$y = r\,.\,\sin\theta\,.\,\sin\varphi$$

2.1.2.2. Hệ thức giữa những số lượng tử

Phép tính chứng tỏ rằng ba số lượng tử này không độc lập đối với nhau :

• **n, số lượng tử chính, là số nguyên dương :**

$$n \in (1, 2, 3, ...)$$

• **l , số lượng tử phương vị (hoặc số lượng tử phụ), là số nguyên dương hoặc bằng không, có giá trị nhỏ hơn n :**

$$l \in (0, 1, ... (n - 1))$$

m_ℓ , số lượng tử từ, là một số nguyên tương đối ở trong khoảng $-\ell$ và $+\ell$:

$$m_\ell \in (-\ell, (-\ell + 1), ..., 0, ..., (\ell - 1), \ell)$$

2.1.2.3. Ký hiệu hàm sóng

Hàm sóng của nguyên tử hiđro và *orbital nguyên tử* (viết tắt là AO)[*] là hai tên đồng nghĩa.

Bộ ba $(n,\ \ell,\ m_\ell)$ được dùng để chỉ các *AO* Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} nhưng trong thực tế hay dùng các chữ *s, p, d, f*...(có nguồn gốc từ tiếng Anh *sharp, principal, diffuse, fundamental,* ứng với những giá trị khác nhau của ℓ *(H.15)*.

Ứng với mỗi giá trị của ℓ có $(2\ell + 1)$ giá trị của m_l trong khoảng $(-\ell; +\ell)$. *H.16.* ghi tên những hàm riêng của nguyên tử hiđro ứng với những giá trị đầu của *n*.

ℓ	0	1	2	3
Kí hiệu AO	*s*	*p*	*d*	*f*

Hình 15. *Kí hiệu các orbital nguyên tử.*

n	ℓ	m_ℓ	AO
$n = 1$	$\ell = 0$	$m_l = 0$	1*s*
$n = 2$	$\ell = 0$	$m_l = 0$	2*s*
$n = 2$	$\ell = 1$	m_ℓ = +1; =0; =−1	2*p*
$n = 3$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	3*s*
$n = 3$	$\ell = 1$	m_ℓ = +1; =0; =−1	3*p*
$n = 3$	$\ell = 2$	m_ℓ = +2; =+1; =0; =−1; =−2	3*d*
$n = 4$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	4*s*

H.16. *Danh pháp (cách gọi tên) những hàm riêng của nguyên tử hiđro.*

2.1.3.Vai trò của số lượng tử chính n

2.1.3.1. Trị riêng của năng lượng

Giải phương trình Schrödinger không những cho biết những hàm riêng miêu tả những trạng thái ổn định của nguyên tử hiđro mà còn cho biết những trị riêng của năng lượng *E*. Phép tính chứng tỏ rằng năng lượng riêng của hệ mô tả bởi hàm sóng Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} là :

$$E_n = \frac{-m_e.e^4}{8\varepsilon_0^2.h^2}.\frac{1}{n^2}$$

Năng lượng của nguyên tử hiđro được lượng tử hóa bởi số lượng tử chính *n*.

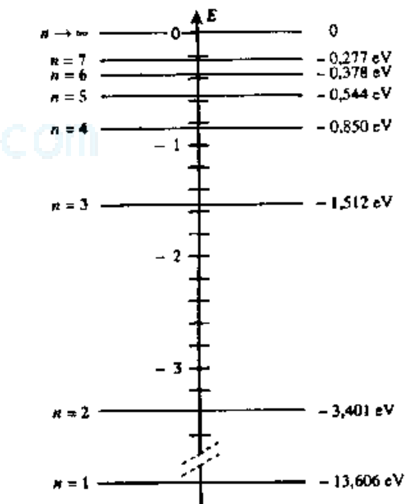
Chú thích: Biểu thức của E_n cho bởi Cơ học lượng tử cũng chính là biểu thức do mô hình Bohr. Thay bán kính Bohr a_0 vào hệ thức trên sẽ được :

$$E_n = \frac{-e^2}{8\pi.\varepsilon_0.a_0}.\frac{1}{n^2}$$

Thay các hằng cơ bản trong E_n bằng giá trị số của chúng :

$$E_n = \frac{-13,60}{n^2}(eV)$$

Biểu đồ mức năng lượng của nguyên tử hiđro thể hiện ở *H.17*. Chú ý rằng có vô số mốc năng lượng ứng với những trạng thái liên kết của hệ gồm nhân và electron.



H.17. *Những mức năng lượng ứng với những trạng thái liên kết của nguyên tử hiđro. Trạng thái liên kết là trạng thái có E âm ; trạng thái có $E \geq 0$ ứng với nguyên tử bị ion hóa. Khi đó nhân và electron tạo thành hệ ở trạng thái khuếch tán.*

2.1.3.2. Sự suy biến mức năng lượng của nguyên tử hiđro

Trong Cơ học lượng tử, một mức năng lượng được nói là bị suy biến khi có nhiều hàm sóng ứng với giá trị này của năng lượng.

Đối với nguyên tử hidro, từ khi *n* khác 1 thì có nhiều hàm riêng có cùng số lượng tử chính *n* nghĩa là có cùng năng lượng. Điều này suy trực tiếp từ những hệ thức giữa các số lượng tử:

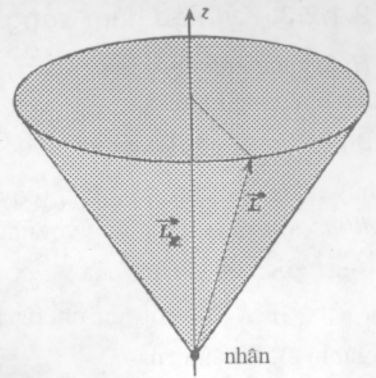
- ứng với mỗi giá trị của *n* có *n* giá trị của ℓ trong $(0; (n-1))$;
- ứng với mỗi trị của ℓ có $(2\ell + 1)$ giá trị của m_l trong $(-\ell; +\ell)$.

---

[*] tiếng Pháp viết là *O.A.* ; đây là viết theo tiếng Anh, đã quen dùng ở Việt Nam [ND].

Ứng với mỗi giá trị của n có n^2 bộ ba $(n,\ \ell,\ m_\ell)$ nghĩa là n^2 hàm riêng khác nhau.

Đối với nguyên tử hiđro, ứng với mỗi giá trị của số lượng tử chính n có n^2 hàm orbital khác nhau nhưng có cùng năng lượng E_n: trong nguyên tử hiđro, những trạng thái năng lượng E_n bị suy biến n^2 lần.



H.18. *Momen động học của electron mô tả bởi hàm $\Psi_{n,1,1}$.*

$\ell = 1$, nên :

$$\|\vec{L}\| = \sqrt{\ell.(\ell+1)}.\hbar = \sqrt{2}.\hbar$$

$m_\ell = 1$ nên :

$$\overline{L}_z = m_l.\hbar = 1\hbar$$

Vectơ $\vec{L}$ không hoàn toàn xác định : nó trùng với một đường sinh bất kỳ của hình nón.

2.1.4. Vai trò của hai số lượng tử ℓ và m_ℓ

Xét một trạng thái của nguyên tử hiđro mô tả bởi hàm riêng Ψ_{n,ℓ,m_ℓ}, năng lượng E_n. Trong số những đại lượng (có thể) quan sát được của nguyên tử này có momen động học (còn gọi là momen góc) của electron đối với nhân, định nghĩa bởi :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge m_e.\vec{v}$$

Cơ học lượng tử chứng minh rằng chỉ có thể đồng thời biết được chuẩn $\|\vec{L}\|$ của $\vec{L}$ và một thành phần của nó : thường chọn thành phần $\overline{L}_z$ trên trục z và trục z dẫn tới những biểu thức đơn giản theo tọa độ cầu, nhưng đấy chỉ là *một thuận tiện tính toán.*

Số lượng tử l lượng tử hóa $\|\vec{L}\|$, chuẩn của momen động học.

Số lượng tử m_l lượng tử hóa $\overline{L}_z$, thành phần trên trục z của $\vec{L}$ (*H.18*).

$$\|\vec{L}\| = \sqrt{\ell.(\ell+1)}.\hbar \ ; \ \overline{L}_z = m_\ell.\hbar \qquad \textbf{(I.9)}$$

2.2. Giải thích phổ nguyên tử hiđro

Có thể tìm lại dáng vẻ của phổ nguyên tử hiđro và những giá trị số, xuất phát từ những mức năng lượng và giả thuyết Einstein về năng lượng của photon có tần số ν.

Nguyên tử hiđro, khi chuyển từ trạng thái năng lượng E_q tới trạng thái năng lượng E_n (0 < n < q), sẽ phát ra photon mang năng lượng $\Delta E_{q\to n} = E_q - E_n$ và có tần số $\nu_{q\to n}$ sao cho :

$$h.\nu_{q\to n} = \Delta E_{q\to n}$$

Do đó bước sóng $\lambda_{q\to n}$ của nó tuân theo hệ thức:

$$h.\frac{c}{\lambda_{q\to n}} = \Delta E_{q\to n}$$

Mà : $$E_n = \frac{-e^2}{8\pi.\varepsilon_0.a_0}.\frac{1}{n^2} \ ; \ E_q = \frac{-e^2}{8\pi.\varepsilon_0.a_0}.\frac{1}{q^2}$$

Nên : $$\frac{1}{\lambda_{q\to n}} = \frac{\Delta E_{q\to n}}{c.h} = \frac{e^2}{8\pi.\varepsilon_0.a_0.c.h}.\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{q^2}\right)$$

q xác định những vạch khác nhau của dãy đặc trưng bởi n (*H.19*).

Theo các phần trên, có thể đồng nhất đại lượng $\dfrac{e^2}{8\pi.\varepsilon_0.a_0.c.h} = \dfrac{m_e.e^4}{8.\varepsilon_0^2.c.h^3}$ với **hằng Rydberg R_H**. Vì vậy có thể tính R_H từ những hằng cơ bản :

$$R_H = \frac{e^2}{8\pi.\varepsilon_0.a_0.c.h} = \frac{m_e.e^4}{8\varepsilon_0^2.c.h^3} = 10973731{,}534 \pm 0{,}013\ m^{-1} \qquad \textbf{(I.10)}$$

Sai số tương đối $\frac{R_{H(\text{thực nghiệm})} - R_{H(\text{tính})}}{R_{H(\text{thực nghiệm})}} = 6.10^{-4}$ chứng tỏ sự phù hợp là tuyệt vời.

<u>Chú thích:</u> *• Sự phù hợp giữa lý thuyết và thực nghiệm còn có thể được cải thiện. Một trong những nguyên nhân sai lệch là giả thiết rằng nhân đứng yên. Thực tế, hệ (nhân + electron) là một* bài toán hai vật, *chỉ có tâm khối lượng là đứng yên. Cơ học cổ điển chứng minh rằng kết quả vẫn đúng nếu thay m_e bằng khối lượng rút gọn μ của hệ (electron + nhân) sao cho:*

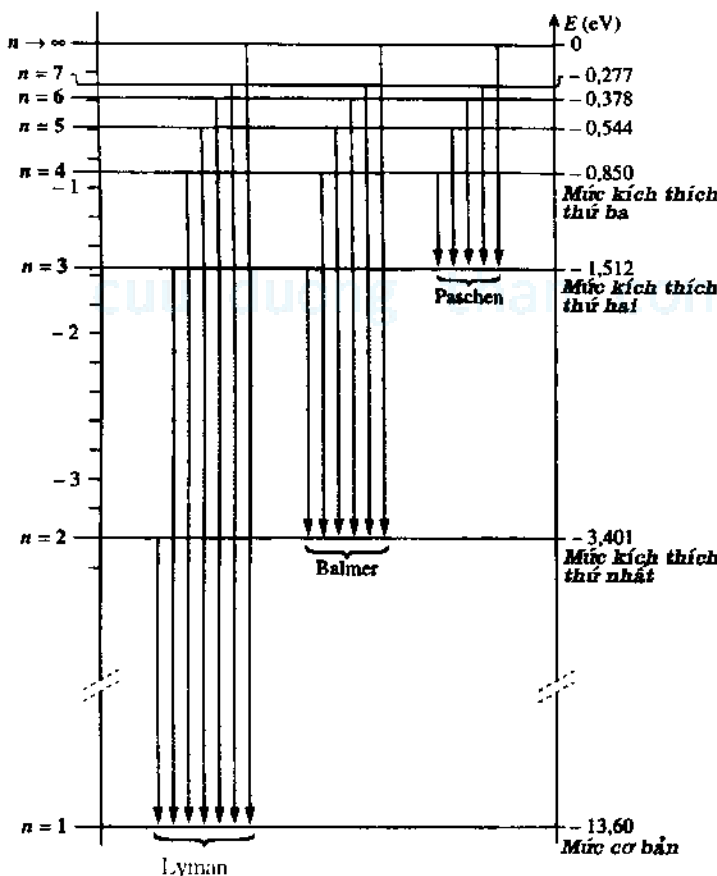
$$\mu = \frac{m_e.M}{m_e + M} \text{ (M là khối lượng nhân)}$$

Thay μ vào công thức trên thì giá trị R_H lý thuyết hoàn toàn phù hợp với giá trị thực nghiệm.

• Giá trị tính được ở trên thường được ký hiệu là R_∞ vì nó ứng với khi coi nhân là vô cùng nặng so với electron.

• R_H đối với deuterium và tritium không cùng giá trị đối với proton; như vậy phổ của chúng có khác chút ít.

▶ Để luyện tập : BT 6,7 và 9.



H.19. *Phổ phát xạ của nguyên tử hiđro.*
Biểu đồ năng lượng cho phép giải thích những dãy vạch khác nhau của phổ.
Đối với mỗi dãy, sự chuyển dịch, tương ứng với $\lambda_{\lim}$, được biểu thị bằng đường mũi tên.

2.3. Khảo sát những hàm sóng của nguyên tử hiđro

2.3.1 Biểu thức orbital của nguyên tử hiđro

Những biểu thức này đều chứa bán kính Bohr a_0; có thể coi a_0 là chuẩn (étalon) độ dài đặc trưng của nguyên tử.

> ***Bán kính Bohr***
>
> $$a_0 = \frac{\varepsilon_0.h^2}{\pi.m_e.e^2} = 52,92\,pm$$

H.21 là biểu thức của phần xuyên tâm và phần góc của *AO* hiđro. Dĩ nhiên là các hàm sóng này được chuẩn hóa nghĩa là thỏa mãn hệ thức

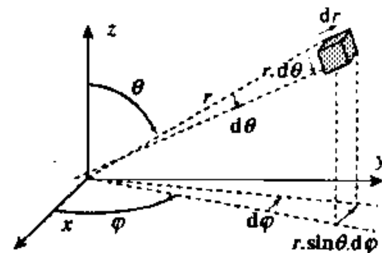
$$\iiint_{không\ gian} \Psi^2(M).d^3\tau(M) = 1$$

Trong tọa độ cầu, nguyên tố thể tích $d^3\tau(M)$ mà tâm là điểm $M(r,\ \theta,\ \varphi)$ có biểu thức là $d^3\tau(M) = r^2.dr.\sin\theta.d\theta.d\varphi$ *(H.20)*, do đó điều kiện chuẩn hóa là:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R^2(r).Y^2(\theta,\varphi).r^2.dr.\sin\theta.d\theta.d\varphi = 1$$

Những hằng ở trong *R(r)* và *Y(θ, φ)* được chọn sao cho *R(r)* và *Y(θ, φ)* thoả mãn riêng rẽ điều kiện chuẩn hóa, vậy:

$$\int_0^\infty R^2(r).r^2.dr = 1 \text{ và } \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y^2(\theta,\varphi).\sin\theta.d\theta.d\varphi = 1$$



H.20. *Nguyên tố thể tích trong tọa độ cầu.*

Cũng như trong tọa độ Descartes nguyên tố thể tích $d^3\tau$ được biểu thị bởi tích của ba dịch chuyển trực giao mà ở đây là $dr.(r.d\theta).(r.\sin\theta.d\varphi)$.

<u>Chú thích :</u> Hai hàm sóng kiểu p, $\Psi_{n,1,1}$ và $\Psi_{n,1,-1}$, là hàm phức. Tính chất tuyến tính của phương trình Schrödinger cho phép thu được những hàm thực : Vì $\Psi_{n,1,1}$ và $\Psi_{n,1,-1}$ ứng với cùng một năng lượng nên hàm $(A.\Psi_{n,1,1} + B.\Psi_{n,1,-1})$ cũng là nghiệm của phương trình và ứng với cùng năng lượng đó (A và B là hai hằng, thực hoặc phức). Như vậy thu được hai hàm thực, thường ký hiệu là np_x và np_y, nhưng không còn có thể gán cho chúng một giá trị của số lượng tử từ m_l. H.22 cho biểu thức của những AO 2p này.

n	*ℓ*	$R_{n,\ell}(r)$	m_ℓ	*Y(θ, φ)*	*orbital*
1	0	$R_{1,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}.2e^{-\frac{r}{a_0}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	1s
2	0	$R_{2,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}.\frac{1}{2\sqrt{2}}.\left(2-\frac{r}{a_0}\right).e^{-\frac{r}{2a_0}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	2s
2	1	$R_{2,1} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}.\frac{1}{2\sqrt{6}}.\frac{r}{a_0}.e^{-\frac{r}{2a_0}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}.\cos\theta$	$2p_z$
3	0	$R_{3,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}.\frac{1}{9\sqrt{3}}.\left(6-\frac{4r}{a_0}+\frac{4r^2}{9a_0^2}\right).e^{-\frac{r}{3a_0}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	3s
3	1	$R_{3,1} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}.\frac{1}{9\sqrt{6}}.\frac{2r}{3a_0}\left(4-\frac{2r}{3a_0}\right).e^{-\frac{r}{3a_0}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}.\cos\theta$	$3p_z$
3	2	$R_{3,2} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}.\frac{1}{9\sqrt{30}}.\frac{4r^2}{9a_0}.e^{-\frac{r}{3a_0}}$	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}.(3\cos^2\theta-1)$	$3d_{z^2}$

H.21. *Phần xuyên tâm và phần góc của một số hàm sóng nguyên tử hiđro.*

$$\Psi_{2,1,0} = (2p_z) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{2\sqrt{6}} . \frac{r}{a_0} . e^{-\frac{r}{2a_0}} . \sqrt{\frac{3}{4\pi}} . \cos\theta = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{2\sqrt{6}} . \frac{z}{a_0} . e^{-\frac{r}{2a_0}} . \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$$

$$\Psi_{2,1,\pm1} = (2p_y) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{2\sqrt{6}} . \frac{r}{a_0} . e^{-\frac{r}{2a_0}} . \sqrt{\frac{3}{4\pi}} . \sin\theta . \sin\varphi = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{2\sqrt{6}} . \frac{y}{a_0} . e^{-\frac{r}{2a_0}} . \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$$

$$\Psi_{2,1,\pm1} = (2p_x) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{2\sqrt{6}} . \frac{r}{a_0} . e^{-\frac{r}{2a_0}} . \sqrt{\frac{3}{4\pi}} . \sin\theta . \cos\varphi = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{2\sqrt{6}} . \frac{x}{a_0} . e^{-\frac{r}{2a_0}} . \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$$

H.22. *Biểu thức của những AO 2p thực.*

Bài toán này cũng đặt ra cho các hàm kiểu *d*: ngoài hàm $\Psi_{n,2,0}$, các *AO nd* là phức; vì vậy cũng dùng phương pháp trên để được những hàm thực (*H.23*).

$$\Psi_{3,2,0} = (3d_{z^2}) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . e^{-\frac{r}{3a_0}} . \sqrt{\frac{5}{16\pi}} . (3\cos^2\theta - 1) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . e^{-\frac{r}{3a_0}} . \sqrt{\frac{5}{16\pi}} . (3\frac{z^2}{r^2} - 1)$$

$$\Psi_{3,2,\pm1} = (3d_{xz}) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . e^{-\frac{r}{3a_0}} . \sqrt{\frac{15}{16\pi}} . \sin 2\theta . \cos\varphi = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . e^{-\frac{r}{3a_0}} . \sqrt{\frac{15}{4\pi}} . \frac{x.z}{r^2}$$

$$\Psi_{3,2,\pm1} = (3d_{yz}) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4r^2}{9a_0^2} . e^{-\frac{r}{3a_0}} . \sqrt{\frac{15}{16\pi}} . \sin 2\theta . \sin\varphi = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . e^{-\frac{r}{3a_0}} . \sqrt{\frac{15}{4\pi}} . \frac{y.z}{r^2}$$

$$\Psi_{3,2,\pm1} = (3d_{xy}) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . e^{-\frac{r}{3a_0}} . \sqrt{\frac{15}{16\pi}} . \sin^2\theta . \sin 2\varphi = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . e^{-\frac{r}{3a_0}} . \sqrt{\frac{15}{4\pi}} . \frac{x.y}{r^2}$$

$$\Psi_{3,2,\pm2} = (3d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . e^{-\frac{r}{3a_0}} . \sqrt{\frac{15}{16\pi}} . \sin^2\theta . \cos 2\varphi = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . e^{-\frac{r}{3a_0}} . \sqrt{\frac{15}{16\pi}} . \frac{x^2 - y^2}{r^2}$$

H.23. *Biểu thức của những AO 3p thực.*

Nói chung, $\Psi(r, \theta, \varphi)$ là những hàm ba biến và mật độ xác suất $D = \Psi^2$ cũng như vậy: vì vậy không thể biểu diễn một cách không cẩn thận sự biến thiên của những hàm này. Trong những phần sau, ta sẽ nói rõ những quy ước biểu diễn thường dùng.

2.3.2. Khảo sát Ψ và Ψ^2 theo r

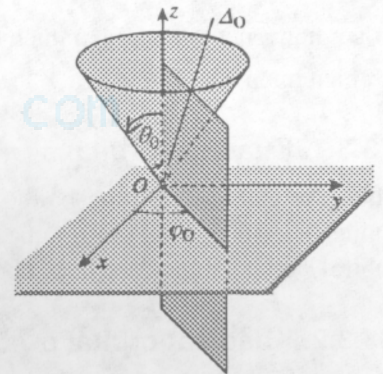
Cố định biến θ và φ ở giá trị bất kỳ θ_0 và φ_0 nhưng không làm triệt tiêu $Y(\theta, \varphi)$. Khi *r* thay đổi thì điểm *M* tọa độ (r, θ_0, φ_0) chạy trên nửa đường thẳng Δ_0 xuất phát từ *O* và xác định bởi θ_0 và φ_0 (*H.24*).

Như vậy, những đường cong $\Psi(r, \theta_0, \varphi_0)$ và $D(r, \theta_0, \varphi_0)$ cho biết là các hàm Ψ và *D* sẽ biến thiên thế nào khi *M* rời xa hạt nhân theo Δ_0.

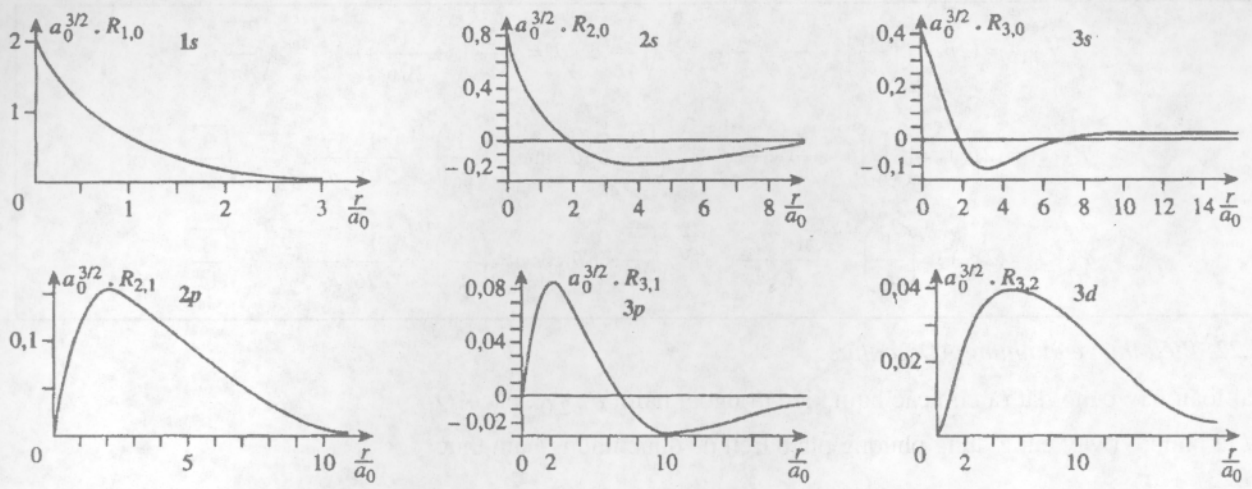
Vì đã cố định θ và φ nên các biến thiên của $\Psi(r)$ và $D(r)$ là tỉ lệ thuận với biến thiên của $R(r)$ và bình phương của nó (*H.25*).

Vì $R(r)$, và do đó Ψ, triệt tiêu và đổi dấu ở một số giá trị của *r* nên hàm sóng triệt tiêu ở mọi điểm của hình cầu tương ứng gọi là *hình cầu nút.*

▶ **Để luyện tập: BT 11.**



H.24. *Nửa đường thẳng Δ_0 được xác định bởi giá trị của θ_o và φ_0. θ_0 xác định một hình nón tròn xoay có đỉnh là O và nửa góc đỉnh là θ_0. φ_0 xác định một nửa mặt phẳng; Δ_0 là giao của hai mặt này.*



H.25. *Biến thiên của* $a_0^{3/2}.R(r)$ *: chú ý sự thay đổi thang đo các đường cong.*

2.3.3. Khảo sát Ψ và Ψ^2 theo (θ, φ)

Cố định biến r ở giá trị bất kỳ r_0 nhưng không làm triệt tiêu $R(r)$. Khi θ và r thay đổi thì điểm $M(r_0, \theta, \varphi)$ chạy trên hình cầu bán kính r_0, tâm O.

Như vậy, những đường cong $\Psi(r_0, \theta, \varphi)$ và $D(r_0, \theta, \varphi)$ cho biết là các hàm Ψ và D sẽ biến thiên thế nào khi nửa đường thẳng OM đổi hướng.

Ta nhắc lại cách biểu diễn cổ điển theo tọa độ cầu :

Cực O là vị trí của nhân, trục cực là O_z, góc quay quanh trục cực là φ. Trên nửa đường thẳng xác định bởi các giá trị của θ và φ, lấy một đoạn ρ tỉ lệ thuận với giá trị của $\Psi(r_0, \theta, \varphi)$ (hoặc giá trị tuyệt đối của Ψ nếu nó âm) hoặc của $(\Psi(r_0, \theta, \varphi))^2$. Tập hợp những điểm như vậy làm thành những mặt thể hiện **tính bất đẳng hướng** của hàm sóng. (*H.26*)

Vì cố định r nên những biến thiên của $\Psi(r)$ và $D(r)$ tương ứng tỉ lệ thuận với biến thiên của $Y(\theta, \varphi)$ và $Y^2(\theta, \varphi)$.

2.3.3.1. Khảo sát orbital s

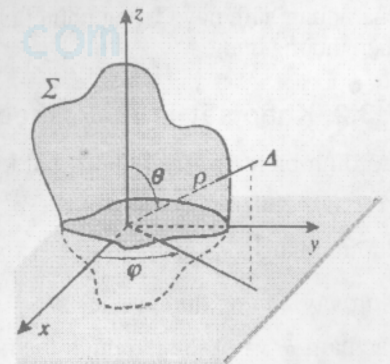
Những orbital s, đặc trưng bởi số lượng tử $l = 0$ có thành phần góc Y không đổi; những mặt chỉ thị của Y và D là những hình cầu vì vậy **các orbital** *s* có đối xứng cầu (hoặc chúng là *đẳng hướng*).

2.3.3.2. Khảo sát orbital p

Ta sẽ khảo sát những orbital *2p* thực, nhưng các kết quả có thể mở rộng được cho các AO *np* vì $Y(\theta, \varphi)$ không phụ thuộc vào n.

■ **Sự tồn tại trục tròn xoay**

Biểu thức giải tích của các orbital *2p (H.22)* làm nổi bật tính tương đương (thay z bằng x hoặc y sẽ chuyển một $AO\ 2p_z$ thành $2p_x$ hoặc $2p_y$) và tính đối xứng tròn xoay quanh một trong các trục tọa độ : đối



H.26. *Mặt* Σ *thể hiện những biến thiên của* Ψ *theo* θ *và* φ *còn r cố định ở* r_0. *Độ dài* ρ*, dọc theo nửa đường thẳng* Δ *xác định bởi* θ *và* φ*, tỉ lệ với* $|\Psi(r_0, \theta, \varphi)|$.

với $AO2p_z$, việc cố định r và z sẽ xác định một vòng tròn là giao của hình cầu, tâm O bán kính r, với mặt phẳng có độ cao z : ở vòng tròn này thì $2p_z$ không đổi (*H.27*).

Mỗi một orbital 2*p* nhận một trong các trục tọa độ làm trục tròn xoay.

■ **Sự tồn tại mặt phẳng nút**

Mặt phẳng *nút* là mặt phẳng ở đó hàm triệt tiêu : đó là mặt phẳng z = 0 đối với $2p_z$; y = 0 đối với $2p_y$; ...

Mặt phẳng này là mặt phẳng phản đối xứng của hàm sóng : nếu M_1 và M_2 là hai điểm đối xứng qua mặt phẳng này thì $\Psi(M_1) = -\Psi(M_2)$.

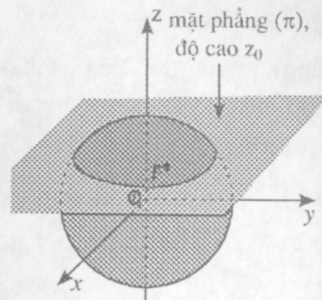
Ngược lại, nó là mặt phẳng đối xứng đối với bình phương hàm sóng tức là mật độ xác suất có mặt : $D(M_1) = D(M_2)$.

■ **Mặt chỉ thị của Ψ và D**

Cố định r thì $(2p_z)$ và $(2p_z)^2$ là hàm của θ và φ :

$$(\Psi_{2p_z}) = \text{A}.\cos\theta \;;\; (\Psi_{2p_z})^2 = A^2.\cos^2\theta$$

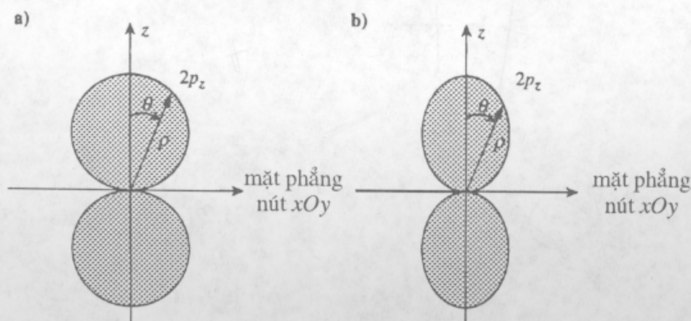
Vì $(2p_z)$ không chứa φ nên sự quay góc φ quanh trục z không làm thay đổi giá trị của $(2p_z)$ và bình phương của nó. Những mặt thu được bởi cách biểu diễn tọa độ cực là tròn xoay quanh trục z nên chỉ cần khảo sát những *kinh tuyến* của chúng nghĩa là những đường cong là giao của mặt này với mặt phẳng chứa trục tròn xoay, ở đây là *Oz* (*H.28*). Những đường cong này chỉ rằng mật độ xác suất có mặt electron là cực đại dọc theo trục *Oz*.



(Σ) hình cầu bán kính r_0, tâm O.

H.27. *Giao của những mặt (Σ) và (π) là đường cong Γ : Γ là một hình tròn tâm ở trên* **Oz**.

Ở mọi điểm của Γ : $z = z_0$ và $r = r_0$. Do đó $2p_z$ có cùng giá trị ở mọi điểm của Γ.



H.28. *Những kinh tuyến của những mặt chỉ thị của Ψ và D đối với AO $2p_z$:*
a) $\rho = |A.\cos\theta|$
b) $\rho = A^2.\cos^2\theta$
Cách biểu diễn này làm rõ tính bất đẳng hướng của AOp.

2.3.3.3. Khảo sát orbital d

Ta sẽ khảo sát những orbital *3d* thực, nhưng các kết quả có thể mở rộng cho các *AOnd* vì $Y(\theta, \varphi)$ không phụ thuộc *n*.

Biểu thức giải tích của các orbital *3d* (*H.23*) cho thấy tính tương đương của các *AO* $3d_{xy}$, d_{zx} và d_{yz} (ví dụ thay x bằng z sẽ chuyển $AO\,3d_{xy}$ thành $AO\,3d_{yz}$). Orbital $d_{x^2-y^2}$ được suy từ orbital d_{xy} bằng cách quay quanh trục *Oz* một góc *π/4*. Ta khảo sát những tính chất của $AO\,3d_{xy}$ rồi suy ra cho những $AO\,3d_{zx}$, $3d_{yz}$ và $3d_{x^2-y^2}$. Ngược lại, orbital d_{z^2} sẽ khảo sát riêng.

■ **Yếu tố đối xứng**

• Biểu thức giải tích của orbital *3d* chỉ rằng gốc *O* là tâm đối xứng cho mỗi orbital này : nếu M_1 và M_2 là hai điểm đối xứng qua *O* thì $\Psi(M_1) = \Psi(M_2)$.

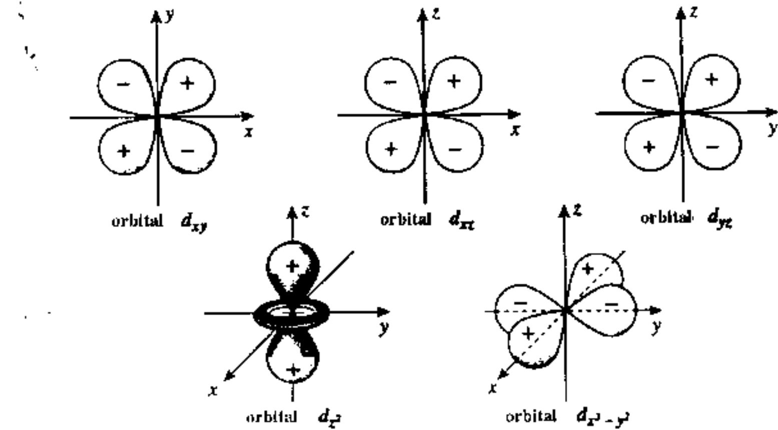
• *AO* $3d_{xy}$ tỉ lệ thuận với tích *x.y* nên triệt tiêu khi *x* hoặc *y* triệt tiêu ; vậy $3d_{xy}$ có hai mặt phẳng nút là những mặt phẳng có phương trình là : $x = 0$ và $y = 0$ nghĩa là *Oyz* và *Oxz*. Hơn nữa, nếu M_1 và M_2 là hai điểm đối xứng qua *Oyz* thì $x_1 = -x_2$ và $y_1 = y_2$, do đó $\Psi(M_1) = -\Psi(M_2)$.

• Nếu M_1 và M_2 là hai điểm đối xứng qua mặt phẳng có vết là những đường phân giác của *Ox* và *Oy* thì $x_1 = y_2$ và $x_2 = y_1$ do đó $\Psi(M_1) = \Psi(M_2)$. Những mặt phẳng này là những mặt phẳng đối xứng của *AO* $3d_{xy}$.

• Mặt phẳng *Oxy* là mặt phẳng đối xứng của *AO* $3d_{xy}$.

■ **Mặt chỉ thị của Ψ và D**

Những mặt chỉ thị những biến thiên của những *AO3d* theo θ và φ làm nổi bật những yếu tố đối xứng nói trên (*H.29*).



◀ **H.29**. *Những mặt chỉ thị của Y^2 theo θ và φ của các AOd. Những mặt này nêu rõ tính bất đẳng hướng của các orbital này.*

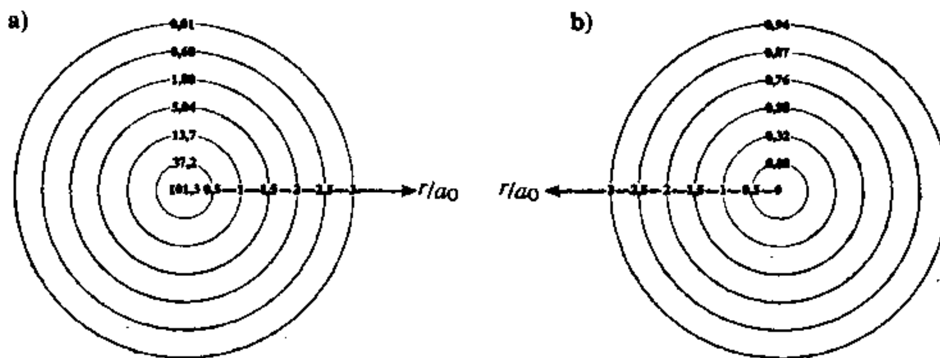
Chú ý rằng OA*nd* có tính bất đẳng hướng rất mạnh ; mật độ electron của các OA d_{xy}, d_{zx} và d_{yz} là cực đại dọc theo các phân giác của các trục ; còn mật độ electron của các OA $d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2} là cực đại dọc theo các trục.

▶ **Để luyện tập : BT 18 và 19.**

2.3.4. Mặt đẳng mật độ

Tập hợp những điểm của không gian mà ở đó *D(M)* có giá trị không đổi được gọi là *mặt đẳng mật độ xác suất*. Khi cho *D(M)* những giá trị khác nhau, có thể vẽ trên cùng một đồ thị những mặt đẳng mật độ khác nhau.

Đối với mỗi mặt này, có thể chỉ ra giá trị tương ứng của $D = \Psi^2$ nhưng thường dùng $\iiint_\tau \Psi^2.d^3\tau$ nghĩa là mật độ tìm thấy electron ở bên trong thể tích τ giới hạn bởi mặt được xét. *H.30* trình bày hai cách đánh chỉ số các mặt, qua ví dụ của AO_{1s}.



◀ **H.30.** *Những mặt đẳng mật độ của orbital 1s, là những mặt cầu đồng tâm, được biểu diễn ở đây bằng kinh tuyến của chúng.*

a) *Giá trị ghi chỉ số hình cầu bán kính r là bằng* $(1s)^2 . a_0^3$ *nhân với* 1000.

b) *Giá trị ghi chỉ số hình cầu bán kính r là bằng xác suất có mặt electron ở trong quả cầu này.*

Hình 31 là kinh tuyến của những mặt đẳng mật độ xác suất sao cho xác suất tìm thấy electron ở bên trong thể tích τ giới hạn bởi những mặt có xác suất là 50% và 99%. Cách biểu diễn này cho thấy rõ rằng độ duỗi không gian của AO, ứng với số lượng tử *n*, tăng khi *n* tăng.

2s　　2p_z　　3s

3p_z　　3d_{z^2}　　3d_{xz}

H.31. *Kinh tuyến của những mặt đẳng mật độ của một vài orbital.*

Giá trị ghi chỉ số mặt là xác suất có mặt electron trong thể tích ở bên trong mặt này. Chú ý rằng đối với những AO kiểu p và d, thể tích tương ứng với một xác suất cho trước có thể gồm bởi nhiều thể tích tách biệt.

2.3.5 Mật độ xác suất xuyên tâm

Điều thú vị là xét sự biến thiên xác suất tìm thấy hạt ở cách hạt nhân là r, giữa hai quả cầu đồng tâm có bán kính vô cùng gần nhau là r và $r + dr$. Xác suất thấy hạt ở điểm $M(r, \theta, \varphi)$ nghĩa là ở bên trong nguyên tố thể tích $d^3\tau = r^2.dr.\sin\theta.d\theta.d\varphi$ là :

$$d^3P = D(M).d\tau = \Psi^2(M).d^3\tau$$

Để được một xác suất chỉ phụ thuộc r, ta lấy tích phân theo những biến θ và φ *(H.32)*.

$$dP(r) = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} R^2(r).Y^2(\theta,\varphi).r^2 dr.\sin\theta.d\theta.d\varphi$$

Muốn vậy, đưa những số hạng chỉ phụ thuộc r ra ngoài dấu tích phân :

$$dP(r) = R^2(r).r^2.dr.\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^2(\theta,\varphi).\sin\theta.d\theta.d\varphi$$

Mà $Y(\theta, \varphi)$ được chuẩn hóa với mọi *AO* nghĩa là :

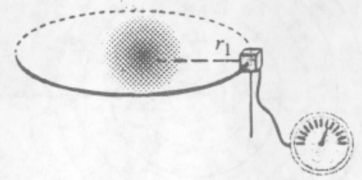
$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} Y^2(\theta,\varphi).\sin\theta.d\theta.d\varphi = 1$$

Vậy đại lượng $dP(r)/dr$ ứng với mật độ xác suất theo đơn vị dài và được gọi là mật độ *xuyên tâm*, ký hiệu là $D_r(r)$.

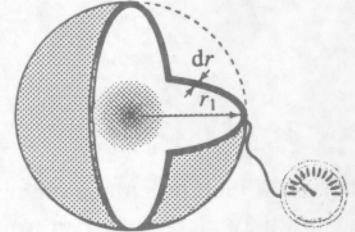
$$\frac{dP(r)}{dr} = D_r(r) = R^2(r).r^2 \qquad \textbf{(I.11)}$$

Thử nghiệm thể tích :

a) $d^3\tau = r_1^2 \sin\theta.dr.d\theta.d\varphi$



b) $d\tau = 4\pi.r_1^2.dr$



H.32. *Thay đổi thể tích nguyên tố. Thay thế thể tích điểm* $d^3\tau = r_1^2.dr.\sin\theta.d\theta.d\varphi$ *bằng vỏ hình cầu có nguyên tố thể tích là* $d\tau = 4\pi.r_1^2.dr$.

Áp dụng 2

Khảo sát mật độ xuyên tâm của orbital 1s có biểu thức là:

$$\Psi_{1,0,0} = 1s = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}.2e^{-r/a_0}.\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

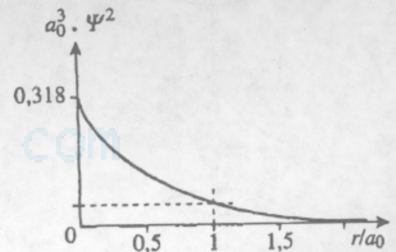
Ta có : $D_r(r) = \left(\frac{1}{a_0}\right)^3.4e^{-2r/a_0}.r^2$

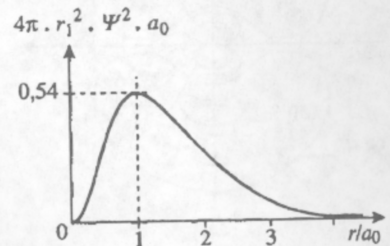
Lấy đạo hàm của $D_r(r)$ để khảo sát sự biến thiên :

$$\frac{dD_r(r)}{dr} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^2.8\frac{r}{a_0}e^{-2r/a_0}.\left(1-\frac{r}{a_0}\right)$$

Đạo hàm triệt tiêu khi $r = 0$, $r = a_0$ và khi $r \to \infty$ nên nó dương khi $r \le a_0$ và âm khi $r \ge a_0$ *(H.33)*.

Sự có cực đại cho phép thấy lại ý tưởng về *lớp electron*, nhưng ý tưởng này chỉ là bề ngoài: Xác suất có mặt electron ở trong miền $0,9\,a_0$ và $1,1\,a_0$ chỉ là *10,8%(xem BT* 20). Tuy nhiên, theo quy ước, vẫn gọi giá trị của r làm cho $D_r(r)$ cực đại là *bán kính orbital 1s* : bán kính orbital 1s bằng bán kính Bohr a_0.

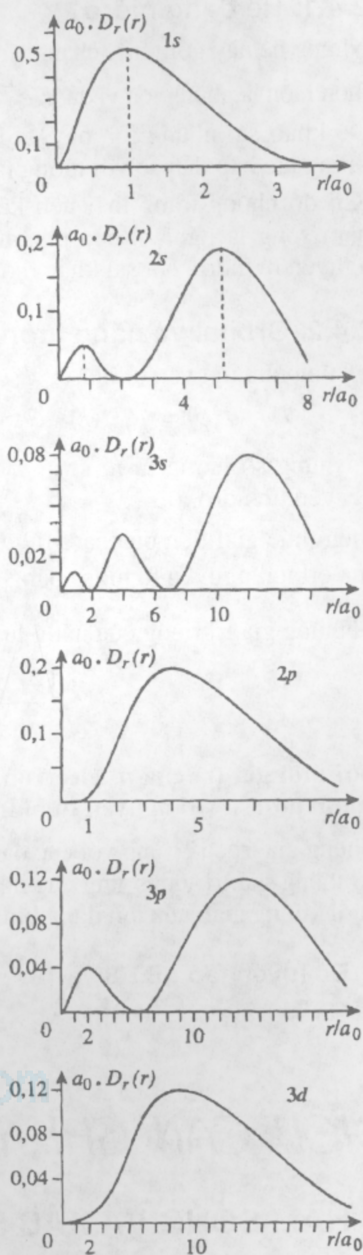




H.33. *So sánh biến thiên của mật độ D(r) và mật độ xuyên tâm* $D_r(r)$ *của orbital* 1*s*.

Hình 34 biểu diễn những biến thiên của $D_r(r)$ đối với những AO đầu tiên: bán kính của AO ít phụ thuộc số lượng tử phụ l nhưng tăng rõ rệt theo số lượng tử chính n.

▶ **Để luyện tập : BT 17 và 20**



H.34. *Biến thiên của đại lượng $a_0.D_r(r)$ của một orbital nguyên tử hiđro.*
Sự tồn tại những hình cầu nút thể hiện bởi sự triệt tiêu $D_r(r)$ đối với r khác không.
Chú ý rằng một AO ns có (n − 1) hình cầu nút, còn một AO np chỉ có (n − 2).

2.3.6. Kết luận và cách biểu diễn theo quy ước

Những yếu tố của hệ được nêu rõ trên các orbital có số lượng tử chính n là 1 và 2. Cũng có như vậy với các orbital mà n lớn hơn. Đặc biệt, đối với n bất kỳ :

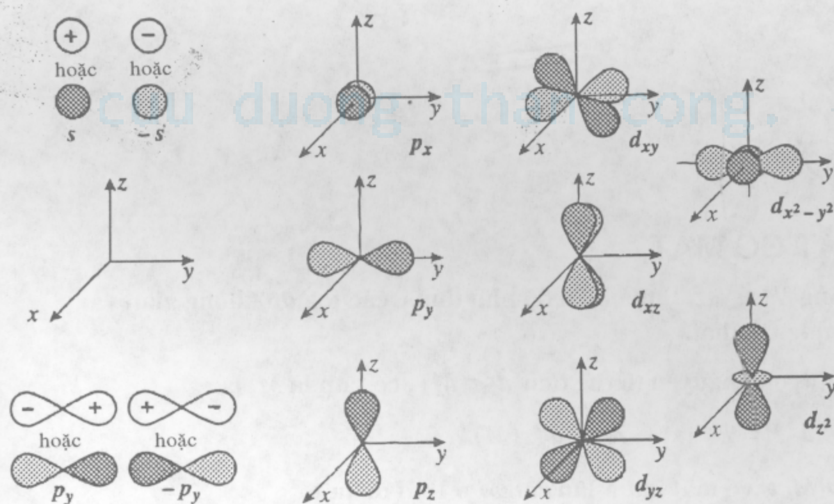
• **Các AO*s* có đối xứng cầu.**

• **Các AO*p* có đối xứng trụ quanh mỗi trục toạ độ và có mặt phẳng phản đối xứng đi qua tâm và trực giao với trục tròn xoay. Mật độ xác suất là cực đại dọc theo trục tròn xoay tương ứng.**

• **Các AO*d* có *O* là tâm đối xứng; các AO d_{xy}, d_{zx}, d_{yz} có mật độ xác suất cực đại dọc theo các phân giác chính của các mặt phẳng tương ứng; đối với orbital $d_{x^2-y^2}$ thì cực đại này ở dọc theo những trục *Ox* và *Oy*. Đối với orbital d_{z^2} thì cực đại này ở dọc theo trục *z*.**

Trong thực tế, những tính chất đối xứng của các AO được biểu diễn đơn giản hóa như sau : vẽ dạng của mặt chỉ thị những biến thiên của $Y^2(\theta,\varphi)$ và ghi dấu của $Y(\theta, \varphi)$ trong mỗi miền (*H.*35). Thường dùng quy ước về dấu như sau : **miền tối ứng với hàm sóng dương, miền sáng ứng với hàm sóng âm.**

Cách biểu diễn này cho biết đồng thời các tính chất đối xứng và bất đẳng hướng của hàm sóng. Nó chứa đựng phần lớn các thông tin cần thiết khi khảo sát liên kết hóa học.



H.35. *Đường cong biểu diễn thô sự biến thiên của Y^2 theo θ và φ.*
Những đường cong này thể hiện rõ tính bất đẳng hướng và tính đẳng hướng của những hàm tương ứng và những yếu tố đối xứng của chúng. Miền mà hàm sóng là dương được gạch đậm.

2.4. Ion dạng hiđro

2.4.1. Hệ dạng hiđro

Những hệ này gồm một nhân điện tích +Ze và một electron duy nhất : chúng luôn luôn là những ion ví dụ He^+ (Z = 2), Li^{2+} (Z = 3) và Be^{3+} (Z = 4).

Để khảo sát những ion này, ta coi nhân là hoàn toàn định vị và bỏ qua tương tác hấp dẫn so với tương tác tĩnh điện.

Khi đó những trạng thái liên kết của những hệ này được mô tả bởi các hàm sóng là nghiệm của phương trình Schrödinger đồng dạng với của nguyên tử hiđro, chỉ sai khác một thừa số Z.

2.4.2. Orbital và năng lượng

• Cũng như nguyên tử hiđro, $\Psi(r, \theta, \varphi)$ là tích của ba hàm một biến :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \,.\, \Theta_{\ell, |m_\ell|}(\theta) \,.\, \Phi_{m_\ell}(\varphi)$$

• Những số lượng tử n, l và m_l cũng thỏa mãn những hệ thức như với nguyên tử hiđro.

Biểu thức giải tích của các *AO* của ion dạng hiđro được suy từ biểu thức của orbital nguyên tử hiđro bằng cách thay a_0 bằng a_0 / Z.

• Những giá trị riêng của năng lượng phải nhân với Z^2 :

$$E_n = \frac{-m_e Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \qquad \textbf{(I.12)}$$

Với mỗi giá trị của *n*, electron của ion dạng hiđro liên kết với nhân mạnh hơn so với nguyên tử hiđro.

Những giá trị của *r* ứng với cực đại của mật độ xác suất xuyên tâm được suy từ những giá trị tương ứng của nguyên tử hiđro bằng cách chia cho *Z* : **độ duỗi không gian của ion dạng hiđro yếu hơn so với nguyên tử hiđro.**

▶ **Để luyện tập : BT 8 và 16.**

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ HÀM SÓNG VÀ XÁC SUẤT CÓ MẶT

Mỗi hạt được gán một hàm sóng $\Psi(x, y, z, t)$ mà biên độ phụ thuộc các tọa độ không gian và thời gian. Ψ được gọi là *hàm sóng* của hạt.

Xác suất $d^3P(M)$ tìm thấy hạt trong nguyên tố thể tích $d^3\tau(M)$, có tâm là *M*, là :

$$d^3P = \Psi^2\,(x, y, z, t).\ d^3\tau(M)$$

Ψ^2 biểu thị mật độ xác suất *D(M, t)* có mặt hạt ở lân cận *M* ở thời điểm t.

Ψ phải thỏa mãn "điều kiện chuẩn hóa" :

$$\iiint_{\text{không gian}} \Psi^2 . d^3\tau = 1$$

Đối với *hệ ổn định*, mật độ xác suất có mặt hạt không phụ thuộc vào thời gian.

■ NHỮNG HÀM SÓNG CỦA NGUYÊN TỬ HIĐRO

Hàm sóng Ψ, nghiệm của phương trình Schrödinger, được gọi là *hàm riêng*. Những hàm riêng mô tả electron của nguyên tử hiđro, còn được gọi là những *orbital nguyên tử*, viết tắt là *AO*.

Ψ phụ thuộc vào số lượng tử n, l, m_l :

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\varphi) = R_{n,\ell}(r).Y(\theta,\varphi)$$

• n, số lượng tử chính, là một số nguyên dương : $n \in (1, 2, 3...)$

• ℓ, số lượng tử phương vị (số lượng tử phụ), là một số nguyên dương hoặc bằng không và có giá trị nhỏ hơn n : $\ell \in (0, ..., (n-1))$.

• m_l số lượng tử từ, là một số nguyên tương đối, nằm trong khoảng $-l$ và $+l$. Mỗi *AO* được chỉ bởi một chữ

ℓ	0	1	2	3
kí hiệu *AO*	*s*	*p*	*d*	*f*

■ NHỮNG NĂNG LƯỢNG RIÊNG CỦA NGUYÊN TỬ HIĐRO

Năng lượng riêng E_n của nguyên tử hidro ở trạng thái ứng với hàm riêng Ψ_{n,l,m_l} là :

$$E_n = \frac{-13,60}{n^2}(eV)$$

Năng lượng của nguyên tử hiđro được lượng tử hóa bởi số lượng tử chính n. Có vô số mức năng lượng tương ứng với những trạng thái liên kết của hệ tạo bởi nhân và electron.

Đối với nguyên tử hidro, mỗi giá trị của n tương ứng với n^2 hàm orbital khác nhau nhưng cùng năng lượng E_n : trong nguyên tử hiđro, những trạng thái năng lượng E_n bị suy biến n^2 lần.

■ PHỔ NGUYÊN TỬ HIĐRO

Khi nguyên tử hiđro chuyển từ trạng thái năng lượng E_q tới trạng thái năng lượng E_n, với $0 < n < q$, thì phát ra photon có tần số $\nu_{q\to n}$ sao cho $h\nu_{q\to n} = \Delta E_{q\to n}$.

Do đó bước sóng $\lambda_{q\to n}$ của photon thỏa mãn hệ thức :

$$\frac{1}{\lambda_{q\to n}} = \frac{\Delta E_{q\to n}}{c.h} = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{q^2}\right)$$; R_H là hằng Rydberg

n xác định dẫy vạch ; khi n cố định thì q xác định những vạch khác nhau của cùng một dãy.

■ NHỮNG TÍNH CHẤT ĐỐI XỨNG CỦA CÁC *AO*

• Các *AO s* có đối xứng cầu

• Các *AO p* có đối xứng trụ quanh mỗi trục tọa độ và có mặt phẳng phản đối xứng đi qua tâm và trực giao với trục tròn xoay. Mật độ xác suất là cực đại dọc theo trục tròn xoay tương ứng.

• Các *OAd* có *O* là tâm đối xứng ; các *AO* d_{xy}, d_{zx}, d_{yz} có mật độ xác suất cực đại dọc theo các phân giác chính của các mặt phẳng tương ứng ; đối với orbital $d_{x^2-y^2}$ thì cực đại này ở dọc theo những trục *Ox* và *Oy*. Đối với orbital d_{z^2} thì cực đại này ở dọc theo trục z.

■ NHỮNG HỆ DẠNG HIĐRO

Những hệ dạng hiđro gồm một nhân điện tích $+Z.e$ và một electron duy nhất. Những hàm riêng của chúng $\Psi(r, \theta, \varphi)$ được suy từ orbital của nguyên tử hiđro bằng cách thay a_0 bằng a_0 / Z ; những giá trị riêng của năng lượng phải nhân với Z^2. Với mỗi giá trị của n, electron của ion dạng hiđro liên kết với nhân mạnh hơn so với nguyên tử hidro. Độ duỗi không gian của ion dạng hiđro yếu hơn so với nguyên tử hiđro.

BÀI TẬP

Những dữ liệu sau được dùng trong những bài toán với áp dụng số

hằng Planck : $h = 6{,}63.10^{-34}$ J.s

vận tốc ánh sáng : $c = 3{,}00.10^{8}$ m. s^{-1}

hằng Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}

Bán kính Bohr a_0 : $a_0 = 52{,}92pm$

khối lượng electron : $m_e = 9{,}11.10^{-31}$ kg

điện tích electron $-e$: $e = 1{,}60.10^{-19}$ C.

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Sóng điện từ và năng lượng photon

Tính năng lượng của những photon ứng với các sóng điện từ sau :

sóng radio (λ = 1500nm) ; IR (100 μm) ; bức xạ khả kiến (500nm) ; UV (100 nm); tia X (0,15nm)

2 Chuyển đổi

Chứng minh rằng bước sóng λ và biến thiên năng lượng tương ứng ΔE liên hệ với nhau theo hệ thức $\lambda = 1241/\Delta E$ nếu λ đo bằng *nm* và ΔE bằng *eV*.

3 Phản ứng hóa học và phản ứng hạt nhân

1) Trong phản ứng hóa học, các nguyên tử có thể ở trạng thái kích thích. Khi đó chúng có thể phát ra các photon do bị mất kích thích. Một mol photon mà bước sóng trong chân không là $\lambda = 400nm$ có năng lượng là bao nhiêu ? Những bức xạ tương ứng của chúng nằm ở miền phổ nào ?

2) Trong phản ứng hạt nhân, các nhân nguyên tử khi mất kích thích phát ra các tia γ mà bước sóng trong chân không là cỡ *pm*. Xác định cỡ lớn của độ chênh năng lượng giữa hai mức năng lượng của hạt nhân.

3) So sánh hiệu (số) năng lượng giữa hai mức năng lượng của nguyên tử và hai mức năng lượng của nhân. Từ đây có thể rút ra kết luận quan trọng gì ?

4 Dãy Lyman

Tần số tính bằng Hz của các vạch dãy Lyman của nguyên tử hidro cho bởi công thức sau :

$$\nu = 3{,}288.10^{15}(1 - 1/n^2)$$

Tính những bước sóng ứng với *n* = *2*, *3* và *4* và bước sóng giới hạn λ_{lim}. Những vạch này nằm trong miền nào của phổ điện từ ?

5 Nguyên lý tổ hợp

Phổ phát xạ của nguyên tử hiđro gồm những bức xạ có bước sóng là : *1875nm ; 656,3nm ; 486,1nm ; 121,6nm ; 102,6nm.*

1) Những bức xạ này thuộc miền nào (UV, khả kiến, IR, ...) của phổ điện từ ?

2) Ritz đã thấy rằng một số tần số tương ứng được suy từ các tần số khác bằng tổ hợp tuyến tính. Kiểm chứng hệ thức này.

6 Những mức năng lượng của nguyên tử hiđro

1) Năng lượng ion hóa nguyên tử hiđro từ trạng thái cơ bản là 13,6 eV. Bức xạ có bước sóng ngắn nhất mà nguyên tử hiđro có thể phát ra là gì ?

2) Viết biểu thức, theo số lượng tử chính *n*, của năng lượng đặc trưng những trạng thái ổn định khác nhau của nguyên tử hiđro. Tính năng lượng của mức đặc trưng bởi *n* = *4*. Khi nguyên tử bị khử kích thích thì bước sóng của bức xạ có thể phát ra từ mức này là bao nhiêu ?

7 Trạng thái kích thích *3d*

Xét nguyên tử hiđro ở trạng thái kích thích *3d*.

1) Những chuyển dịch phát xạ có thể có là gì ? Biểu diễn trên một sơ đồ.

2) Tính bước sóng của những photon tương ứng.

3) Tính năng lượng ion hóa của nguyên tử hiđro ở trạng thái kích thích này (theo eV và theo kJ.mol^{-1}).

Dữ liệu

Những năng lượng riêng của nguyên tử hiđro là :

$E_n = -13{,}6/n^2$ (eV), (n nguyên > 0)

8 Ion dạng hiđro

1) Nhắc lại định nghĩa ion dạng hiđro

2) Những năng lượng riêng của hệ này thỏa mãn hệ thức $E_n = -E_i/n^2$ trong đó *n* là số nguyên dương. E_i biểu thị gì ?

3) Những ion Be^+ và Li^{2+} có phải là những hệ dạng hiđro không ?

4) Năng lượng ion hóa của He^+ và Li^{2+} tương ứng là 54,4 eV và 122 eV. Có thể tìm được hệ thức đơn giản giữa số điện tích và năng lượng ion hóa của nguyên tử hiđro ?

5) Tính năng lượng riêng của bốn mức đầu tiên của những nguyên tử này. So sánh với nguyên tử hiđro. Vì sao có thể nói rằng Z càng tăng thì electron bị liên kết càng mạnh ?

9 Khử kích thích

1) Những nguyên tử hiđro ở trạng thái cơ bản bị kích thích bởi tia UV có bước sóng 97,35 nm. Số lượng tử chính của trạng thái này là bao nhiêu ?

2) Khi những nguyên tử này bị khử kích thích thì chúng có thể phát những bức xạ có bước sóng bao nhiêu ?

10 Đúng hay sai ?

Nhận dạng những mệnh đề sai và chỉnh lại :

1) Năng lượng của electron trong nguyên tử hiđro chỉ phụ thuộc số lượng tử chính n.

2) Các AO s có đối xứng cầu .

3) Mặt nút là mặt mà ở đó hàm sóng là cực tiểu.

4) Các AO $2p_x$, $2p_y$ và $2p_z$ là tròn xoay quanh các trục tọa độ.

5) Các AO $2p_x$, $2p_y$ và $2p_z$ có cùng phần góc.

6) He^{2+} là ion dạng hiđro.

7) Trong Li^{2+}, năng lượng các AO chỉ phụ thuộc số lượng tử chính n.

8) Nguyên tử bị kích thích là nguyên tử đã mất một electron.

9) Bán kính các AO giảm khi số lượng tử chính tăng.

10) Các AO $3p_x$ và $2p_x$ có cùng phần góc.

11) AO $\Psi_{4,1,0}$ có đối xứng cầu.

12) Các AO $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ và $3d_{zx}$ là tròn xoay quanh các trục tọa độ.

13) AO $\Psi_{4,3,3}$ là AO kiểu f.

14) Khi phát ra một photon thì nguyên tử trở về trạng thái cơ bản.

15) Năng lượng ion hóa He^+ lớn hơn bốn lần so với nguyên tử hiđro.

11 Những mặt nút

1) Nhắc lại định nghĩa mặt nút.

2) Xác định những mặt nút của AO 3s.

Dữ liệu :

$$3s = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{3}} \cdot \left(6 - \frac{4r}{a_0} + \frac{4r^2}{9a_0^2}\right) e^{-\frac{r}{3a_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC

12* Thông lượng photon của máy phát vô tuyến

Một máy phát điều tần phát sóng đẳng hướng ở tần số 103,5 MHz và công suất 15kW. Cho rằng bức xạ được lan truyền không bị hấp thụ. Một anten thu sóng trên bề mặt 0,4 m^2 thẳng góc với hướng lan truyền ; anten ở cách xa máy phát là 50km.

1) Tính *thông lượng photon* phát ra, tức là số photon phát ra trong một giây.

2) *Thông lượng photon* anten thu được là bao nhiêu ?

13 Lượng tử là gì ?

Tính "tác dụng" đặc trưng của hai hệ sau, so sánh với h và kết luận :

- Một anten vô tuyến phát sóng 100 MHz với công suất 5kW.
- Một nguyên tử natri có năng lượng ion hóa là 5,1 eV ; phổ phát xạ của nó gồm 3 vạch trong miền vàng ($\lambda \approx 590$ nm).

14* Kích thích nguyên tử hiđro bằng nhiệt

Xét một tập hợp gồm N nguyên tử hiđro ở nhiệt độ T. Chúng được phân bố trong những trạng thái năng lượng khác nhau và cho rằng sự phân bố này tuân theo thống kê Boltzmann :

$$N_q / N_p = \exp((E_p - E_q)/k.T)$$

trong đó : E_p và E_q là hai mức năng lượng, N_p và N_q là số nguyên tử ở hai mức năng lượng tương ứng, T là nhiệt độ tuyệt đối và k là một hằng phổ quát gọi là *hằng Boltzmann.*

1) Tính, ở 300K, tỉ số N_2 / N_1 ứng với hai mức năng lượng đầu tiên.

2) Tỉ số này sẽ trở thành bao nhiêu khi $T = 2{,}0.10^3$ K?

3) Ở nhiệt độ nào thì tỉ số này là 10^{-5} ?

4) Liệu có thể thu được những nguyên tử hiđro kích thích khi tăng nhiệt độ ?

Dữ liệu : hằng Boltzmann $k = 1{,}38.10^{-23} J.K^{-1}$.

15* Kích thích bằng va chạm

Những mức năng lượng lượng tử hóa cho bởi hệ thức :

$$E_n = -13{,}6/n^2 \text{ (eV)} ; \ n \text{ là số nguyên}$$

1) Năng lượng ion hóa một nguyên tử hiđro là bao nhiêu ?

2) Muốn kích thích một nguyên tử hiđro từ mức cơ bản ($n = 1$) đến mức kích thích thứ nhất ($n = 2$) bằng va chạm thì electron phải có động năng tối thiểu là bao nhiêu ? Nếu ban đầu electron ở trạng thái nghỉ thì muốn tăng tốc nó cần điện áp tối thiểu là bao nhiêu ?

3). Nguyên tử hiđro, đã được kích thích như ở trên, khi trở về trạng thái cơ bản ($n = 1$) phát ra một photon. Bước sóng của photon này là bao nhiêu ?

16* Phổ của heli ion hóa

Phổ của He^+ có nhiều dãy vạch. Dãy Pickering ứng với sự chuyển về mức $n = 4$. Xác định bước sóng của những bức xạ thuộc miền khả kiến.

17* Bán kính AO

1) Khảo sát mật độ xác suất xuyên tâm ứng với AO $2s$ và $2p$.

2) Từ đó suy ra bán kính của các AO này.

Dữ liệu :

$$2s : \ R_{2,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{2\sqrt{2}} . \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$2p : \ R_{2,1} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{2\sqrt{6}} . \frac{r}{a_0} . e^{-\frac{r}{2a_0}} .$$

18* Những yếu tố đối xứng của AO $3d_{x^2-y^2}$

1) Xác định các yếu tố đối xứng của AO $3d_{x^2-y^2}$; những mặt phẳng đối xứng và phản đối xứng của chúng là những mặt phẳng nào ?

2) Xét những mặt phẳng có phương trình tương ứng là : $x = 0, y = 0 ; z = 0 ; x = y ; x = -y$.

Xác định dấu của AO $3d_{x^2-y^2}$ trong 16 phần không gian mà nó xác định.

3) Mật độ xác suất là cực đại ở những hướng nào ?

Dữ kiện :

$$3d_{x^2-y^2} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . e^{-\frac{r}{3a_0}} \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2\theta . \cos 2\varphi$$

$$= \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . e^{-\frac{r}{3a_0}} \sqrt{\frac{15}{16\pi}} . \frac{x^2 - y^2}{r^2}$$

19* Những yếu tố đối xứng của AO 3d

AO 3d có biểu thức sau :

$$3d = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . e^{-\frac{r}{3a_0}} \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta . \cos 2\varphi$$

$$= \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} . \frac{1}{9\sqrt{30}} . \frac{4r^2}{9a_0^2} . e^{-\frac{r}{3a_0}} \sqrt{\frac{15}{4\pi}} . \frac{xz}{r^2}$$

1) Những mặt phẳng đối xứng và phản đối xứng là những mặt phẳng nào ?

2) Xét những mặt phẳng có phương trình : $x = 0$; $y = 0$, $z = 0$; $x = z$; $x = -z$.

Xác định dấu của AO $3d$ trong 16 miền không gian mà nó xác định.

3) Mật độ xác suất là cực đại ở những hướng nào ?

20** Xác suất có mặt

1) Nhắc lại định nghĩa mật độ xác suất xuyên tâm $D_r(r)$.

2) Có đường cong biểu diễn $D_r(r)$. Chứng tỏ rằng xác suất $P(R_1, R_2)$ tìm thấy electron ở trong khoảng

hai hình cầu bán kính R_1 và R_2, cùng có tâm là nhân, có ý nghĩa đồ thị đơn giản.

3) Dùng biểu thức $D_r(r)$ của AO 1s (đã nêu trong giáo trình) biểu diễn $P(R_1, R_2)$ bằng một tích phân.

4) Dùng máy tính, tính giá trị $P(R_1, R_2)$ trong hai trường hợp sau :

a) $R_1 = 0,9a_0$; $R_2 = 1,1a_0$.

b) $R_1 = 0,5a_0$; $R_2 = 1,5a_0$.

Dữ liệu : Tích phân kiểu $\int \exp(-t).t^2.dt$ *được tính bằng cách tích phân hai lần.*

21** Phương trình Schrödinger một chiều

Xét một hạt P khối lượng m chuyển động dọc theo trục x. Thế năng $E_p(x)$ của nó bằng không trong khoảng $x = -\frac{a}{2}$ và $x = +\frac{a}{2}$; là vô cùng ở ngoài khoảng này.

Phương trình Schrödinger của hệ này là :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\cdot\frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

1) Giải phương trình vi phân này, dùng những điều kiện giới hạn :

$$\Psi(-a/2) = \Psi(+a/2) = 0$$

Để ý rằng vì $E_p(x)$ là chẵn nên mật độ xác suất có mặt của hạt P cũng phải là chẵn do đó $\Psi(x)$ phải là hàm chẵn hoặc lẻ của x.

2) Chuẩn hóa các hàm tìm được.

3) Chứng tỏ rằng năng lượng toàn phần E của hạt P bị lượng tử hóa. Lập biểu đồ năng lượng tương ứng.

4) Tính năng lượng của P trong hai trường hợp sau :

- P là một electron (m = $9,1.10^{-31}$ kg) ; a = 500 pm ;
- P là một phân tử N_2 (M(N) = 14 $g.mol^{-1}$) a = 1 μm.

22*** Phổ liên tục

Một số ngôi sao có phổ phát xạ liên tục như đối với nguyên tử hiđro. Hiện tượng này là do các ion H^+ bắt được những electron tự do có mặt trong môi trường.

Các electron chuyển động với những vận tốc khác nhau, kể từ v = 0 ; v vẫn nhỏ so với vận tốc ánh sáng trong chân không c. Năng lượng ban đầu của hệ (ion H^+, electron) là bằng $E_\infty + K$ trong đó K là động năng của electron trước khi bị bắt và $E_\infty = 0$ là năng lượng của nguyên tử hiđro đã bị ion hóa. Sự bắt electron tạo ra một nguyên tử hiđro có mức năng lượng lượng tử hóa E_n và kèm theo là phát ra photon tần số ν.

Viết biểu thức của tần số ν theo vận tốc của electron khi electron bị bắt ở mức năng lượng đặc trưng bởi $n = 2$. Tần số này có bị lượng tử hóa không ? Những giá trị giới hạn của chúng là gì ?

2 NGUYÊN TỬ NHIỀU ELECTRON

MỤC TIÊU

■ Biết phương pháp gần đúng một electron và hiệu ứng chắn.

■ Biết spin của electron, những số lượng tử tương ứng và nguyên lý Pauli.

■ Hiểu cách xác định cấu hình electron của nguyên tử ở trạng thái cơ bản bằng cách áp dụng nguyên lý Pauli, quy tắc Klechkowski và quy tắc Hund .

■ Hiểu cách xác định năng lượng và bán kính orbital Slater từ những hằng số chắn.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

■ Những nghiệm của phương trình Schrödinger cho nguyên dạng hiđro : định nghĩa những số lượng tử n, ℓ, m_ℓ ; những *AO* s, p và d (xem ch.1).

■ Biểu diễn nguyên tử theo phương pháp Lewis (xem lớp cuối cấp phổ thông).

Mở đầu

Một nguyên tử có N electron làm thành "bài toán có (N + 1) vật" : một nhân và N electron. Trong cơ học cổ điển cũng như trong cơ học lượng tử, người ta chỉ biết giải bài toán với N = 1 nghĩa là với nguyên tử dạng hiđro.

Để nghiên cứu nguyên tử nhiều electron (N ≥ 2) cần phải dùng đến những giả thiết làm đơn giản hóa nhưng vẫn phải tuân thủ những đặc tính cơ bản của hệ khảo sát.

Hiệu lực của phương pháp mô tả gần đúng đó sẽ phải kiểm chứng bằng cách so sánh với thực nghiệm.

1 Những phương pháp nghiên cứu nguyên tử nhiều electron

1.1. Đặt vấn đề

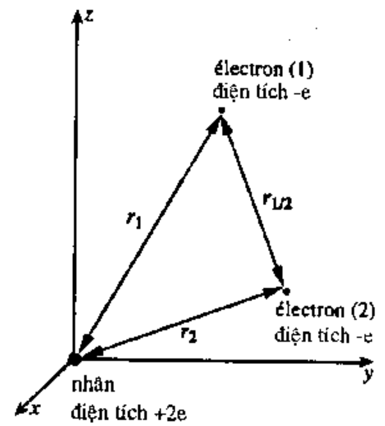
Ví dụ :

Nguyên tử nhiều electron đơn giản nhất là nguyên tử heli ($Z = 2$), gồm hai electron. Trong khuôn khổ gần đúng Born - Oppenheimer, nhân được coi là hoàn toàn định vị. Hàm sóng Ψ mô tả hệ này phụ thuộc tọa độ của hai electron ; vị trí của electron i được định vị bởi bộ ba (r_i, θ_i, φ_i) hoặc (x_i, y_i, z_i). Do đó Ψ là hàm của sáu biến :

$$\Psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2)$$

Thế năng E_p của hệ gồm 3 số hạng (*Hình* 1):

- thế năng tương tác tĩnh điện của electron (1) với nhân điện tích +2e ;
- thế năng tương tác tĩnh điện của electron (2) với nhân ;
- thế năng tương tác tĩnh điện của electron (1) với electron (2).



H.1. *Định vị những khoảng cách trong nguyên tử heli.*

Thế năng tĩnh điện có liên quan tới ba khoảng cách r_1, r_2 *và* $r_{1/2}$:

$$E_p = \frac{-2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1/2}}$$

1.2. Phương pháp gần đúng một electron

■ Trong nguyên tử heli, số hạng $\frac{+e^2}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{r_{1/2}}$ biểu thị sự đẩy giữa các electron ; số hạng này không cho phép giải chính xác phương trình Schrödinger.

Nếu bỏ qua tương tác đẩy này, nghĩa là nếu coi vị trí của hai electron không có quan hệ gì với nhau, thì xác suất tìm thấy electron (1) ở gần điểm M_1 hoàn toàn độc lập với xác suất tìm thấy electron (2) ở gần điểm M_2.

Lý thuyết xác suất cho biết rằng **xác suất thực hiện hai sự kiện độc lập bằng tích xác suất của mỗi sự kiện.**

Vì vậy hàm sóng mô tả hành vi của hai electron không tương quan này có thể coi như tích hai hàm sóng : một hàm mô tả hành vi của electron (1), hàm kia mô tả hành vi của electron (2) :

$$\Psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2) = \chi(r_1,\theta_1,\varphi_1)\,.\,\chi(r_2,\theta_2,\varphi_2)$$

χ là hàm sóng mô tả hành vi của **chỉ một electron** : đó là hàm **một electron,** cũng gọi là **orbital** . Ta khái quát hóa cách tiếp cận này.

■ **Định nghĩa**

Phương pháp coi hàm sóng của một hệ nhiều electron như là tích những hàm sóng chỉ mô tả mỗi electron riêng biệt được gọi là *gần đúng một electron* hoặc *gần đúng orbital.*

Mỗi hàm sóng một electron được gọi là một *orbital.*

1.3. Hiệu ứng chắn

Hoàn toàn bỏ qua tương tác đẩy giữa các electron là một gần đúng rất thô. Để hoàn thiện thêm, người ta cải biến biểu thức thế năng một electron trên cơ sở sau : mỗi electron, ngoài việc chịu tác dụng của trường hấp dẫn của hạt nhân, còn chịu tác dụng của trường đẩy của các electron khác ; xét trung bình, trường đẩy này có đối xứng cầu.

Theo phép gần đúng thứ nhất này thì có thể coi mỗi electron như là chịu tác dụng của hạt nhân mà điện tích không còn là Z nữa mà là (Z - σ) ; σ là một hằng số gọi là hằng số chắn, nó biểu thị hiệu ứng trung bình gây ra bởi các electron khác. Đại lượng (Z - σ) gọi là *số điện tích hiệu dụng* (còn gọi là *điện tích hiệu dụng*) và kí hiệu là Z* (σ và Z* phụ thuộc vào electron đang xét).

Có thể tính hằng số chắn theo những quy tắc bán kinh nghiệm Slater (xem. §5).

2 Những kết quả của phép gần đúng một electron

2.1. Hàm sóng một electron "dạng hiđro"

Trong khuôn khổ gần đúng một electron với hiệu ứng chắn, phương trình Schrödinger Ψ tách thành một số phương trình bằng số electron của nguyên tử. Mỗi phương trình một electron này giống hệt phương trình Schrödinger cho nguyên tử hiđro, những hàm riêng tương ứng χ cũng cùng kiểu với những orbital của nguyên tử hiđro : mỗi hàm χ bằng tích của phần xuyên tâm và phần góc :

- phần góc $Y(\theta, \varphi)$ giống hệt trường hợp nguyên tử hiđro và chỉ phụ thuộc vào hai số lượng tử ℓ và m_ℓ ;
- phần xuyên tâm $R_{n,\ell}(r)$ được cải biến so với nguyên tử hiđro để có thể xét đến điện tích hạt nhân và hiệu ứng chắn. $R_{n,\ell}(r)$ phụ thuộc hai số lượng tử n và ℓ.

■ Như vậy mỗi orbital χ được đặc trưng bởi ba số lượng tử (n, ℓ, m_ℓ) mà những quy tắc biến thiên giống hệt như đối với hàm riêng của hệ dạng hiđro.

- n là số nguyên dương :

$$n \in (1, 2, 3...)$$

- ℓ là số nguyên dương hoặc bằng không :

$$\ell \in (0, 1, ... (n - 1))$$

- m_ℓ là số nguyên nằm trong khoảng $-\ell$ và $+\ell$

$$m_\ell \in (-\ell, (-\ell + 1), ... 0, ... (\ell - 1), \ell)$$

ℓ	0	1	2	3
Ký hiệu AO	*s*	*p*	*d*	*f*

H.2. *Danh pháp orbital. Cũng như với nguyên tử hiđro, giá trị của số lượng tử phụ ℓ quyết định ký hiệu AO.*

■ Phần góc $Y(\theta, \varphi)$ xác định tính chất đối xứng của mỗi orbital ; những orbital χ có cùng tính đối xứng như các AO của nguyên tử hiđro. Danh pháp *s, p, d, f* vẫn được dùng (*Hình 2*).

2.2. Biểu đồ năng lượng

Trong những hệ dạng hiđro, năng lượng của các AO chỉ phụ thuộc vào số lượng tử chính n

$$E_n = \frac{-Z^2e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\cdot\frac{1}{n^2} \qquad (1.5)$$

Mức năng lượng đặc trưng bởi n bị suy biến n^2 lần ; mặt khác, E_n tăng khi n tăng.

Trong hệ nhiều electron, sự đưa hiệu ứng chắn vào có hệ quả là năng lượng của hàm sóng một electron phụ thuộc vào n và ℓ.

Điều này làm giảm bớt sự suy biến của những trạng thái năng lượng của nguyên tử : **chỉ những AO có cùng giá trị n và ℓ mới bị suy biến** (ví dụ, 3 AO *np* hoặc 5 AO *nd*)

Chưa có công thức đơn giản nào về quan hệ giữa năng lượng của các AO và những số lượng tử n, ℓ.

Có hai quy tắc kinh nghiệm cho phép sắp xếp năng lượng của các AO so với nhau :

- **Trong một lớp, nghĩa là với một giá trị cho trước của n, khi ℓ tăng thì năng lượng tăng :**

$$E_{2s}(l=0) < E_{2p}(l=1) \;;\; E_{3s}(l=0) < E_{3p}(l=1) < E_{3d}(l=2)$$

- **Với một giá trị cho trước của ℓ, khi n tăng thì năng lượng tăng.**

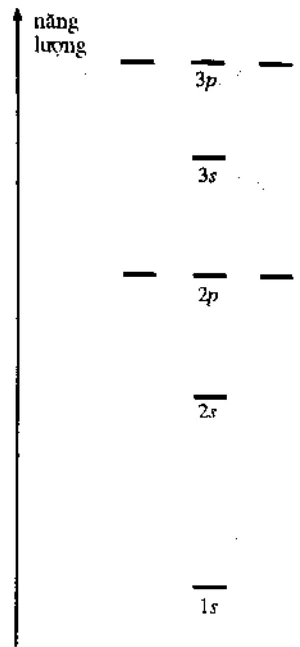
$$E_{1s}(n=1) < E_{2s}(n=2) < E_{3s}(n=3) \;;$$
$$E_{2p}(n=2) < E_{3p}(n=3) < E_{4p}(n=4)$$

Tuy nhiên hai quy tắc này không cho phép xếp các orbital theo thứ tự năng lượng tăng dần. Ví dụ, chúng không cho phép sắp xếp AO 2*p* và AO 3*s*.

Nhưng thực nghiệm cũng chứng tỏ rằng, *đối với mọi nguyên tử*, năm orbital với năng lượng thấp nhất được xếp theo thứ tự sau :

$$\mathbf{E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p}}.$$

Sự chênh lệch năng lượng giảm dần khi n tăng và trật tự năng lượng của các AO phụ thuộc nguyên tử đang xem xét (*Hình 3*).



H.3. *Biểu đồ năng lượng của nguyên tử nhiều electron.*
Khi số thứ tự nguyên tử tăng thì hiệu của hai mức liên tiếp giảm .

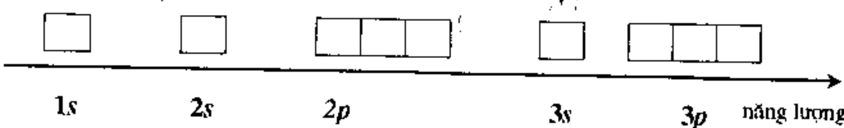
n	1	2	3	4	5	6	7
Ký hiệu của lớp	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*

H.4. *Danh pháp các lớp electron.*

<u>*Chú thích :*</u>

- *Những orbital có cùng số lượng tử chính tạo thành một lớp ; những lớp này được ký hiệu (SGK phổ thông) bởi các chữ hoa (Hình 4). Thuật ngữ phân lớp chỉ một nhóm AO suy biến, nghĩa là có cùng n và ℓ.*
Ví dụ lớp L (n = 2) gồm hai phân lớp 2s và 2p.

- *Có thể thay cách biểu diễn biểu đồ năng lượng theo trục dọc bằng trục ngang, năng lượng tăng dần từ trái sang phải : mỗi orbital được ký hiệu bằng một hình vuông ; những hình vuông được viết kề nhau nếu AO bị suy biến. (Hình 5).*



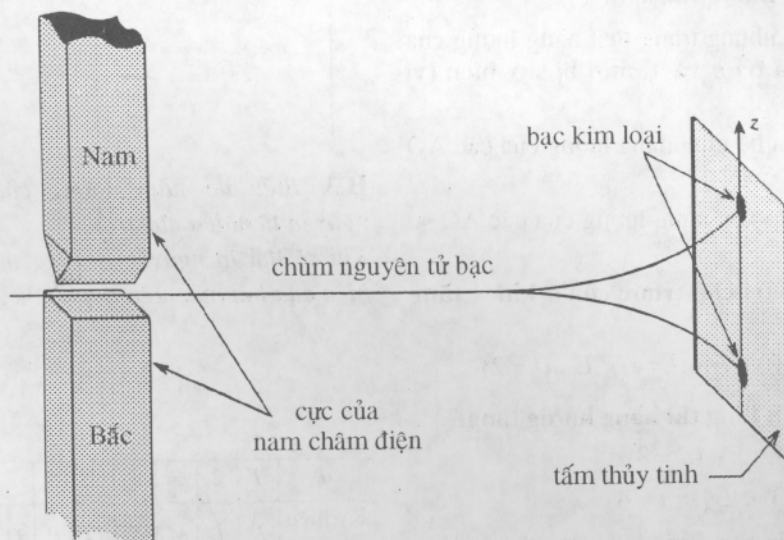
H.5. *Biểu diễn AO bằng ô lượng tử. Mỗi hình vuông biểu thị một orbital ; các hình vuông kề nhau khi các AO là suy biến nghĩa là có cùng năng lượng.*

3 Spin của electron

3.1. Spin của một hạt

Một số sự kiện thực nghiệm và lý thuyết (phổ vạch của kim loại kiềm (*H*.6), thí nghiệm của STERN và GERLACH (*H*.7), công trình của DIRAC trong Cơ học lượng tử tương đối tính) đã chứng tỏ rằng sự mô tả trạng thái của hạt cơ bản bằng một hàm sóng chỉ liên quan đến tọa độ không gian không cho phép giải thích được những hiện tượng đó. Vì vậy phải chấp nhận rằng những hạt này còn có một moment động học nội tại, được gọi là momen spin (hoặc chỉ gọi đơn giản là spin) $\vec{S}$, hệt như là nó có khối lượng hoặc điện tích.

H.6. *Phổ phát xạ của hơi natri có hai vạch vàng cường độ mạnh, ứng với hai bức xạ có bước sóng gần nhau : 589,0 nm và 589,6 nm. Sự tồn tại hai vạch này chỉ có thể giải thích là electron có momen động học nội tại.*



H.7. *Thí nghiệm Stern và Gerlach (1922)*
Nguyên tử bạc có momen động học orbital $\overline{L}$ bằng không và do đó có momen từ bằng không ; lẽ ra nó phải không chịu tác dụng của từ trường.
Khi cho chúng qua nam châm, những nguyên tử bạc bị lệch đi chứng tỏ chúng có momen từ. Hơn nữa, sau nhiều giờ thí nghiệm thấy hai lớp bạc có khối lượng bằng nhau : điều này chứng tỏ nguyên tử bạc có một momen từ bị lượng tử hóa mà thành phần trên trục z chỉ có thể có hai giá trị.

Spin không có đại lượng tương đương trong Vật lý cổ điển nhưng người ta chấp nhận rằng vectơ $\overline{S}$ cũng tuân theo các quy tắc của momen động học orbital $\vec{L}$ (xem ch.1 §2.1.4) : chỉ biết được chuẩn và một thành phần của những vectơ này và mỗi đại lượng đều bị lượng tử hóa.

$\|\vec{L}\| = \sqrt{l(l+1)}.\hbar$ $\qquad \overline{L}_z = m_l.\hbar$ với m_l thay đổi theo bước nhảy một đơn vị trong khoảng $-l$ và $+l$.

$\|\vec{S}\| = \sqrt{s(s+1)}.\hbar$ $\qquad \overline{S}_z = m_S.\hbar$ **(II.1)**

với m_S thay đổi theo bước nhảy một đơn vị trong khoảng $-s$ và $+s$.

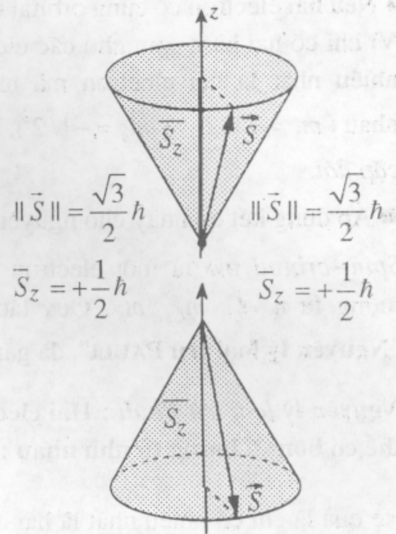
• ***s* được gọi là *số lượng tử spin*** ; nó được quyết định bởi bản chất hạt : *s* có thể là nguyên hoặc bán nguyên, dương hoặc bằng không (*H*.8).

s	0	1/2	1	3/2
hạt	nhân ^4He	electron, proton, nơtron ; nhân ^3He	photon ; nhân ^2H ; nhân ^{14}N	nhân ^{11}B ; nhân ^{39}K

H.8. *Số lượng tử spin s của một vài hạt.*
Những hạt có spin bán nguyên là fermion, những hạt có spin nguyên là boson. Tính cách fermion của electron có vai trò cơ bản trong cấu trúc đoàn electron của nguyên tử.

• m_S **được gọi là *số lượng tử từ spin*** ; m_S quyết định hướng của vectơ $\vec{S}$ so với trục z.

<u>*Chú thích :*</u> *Cũng như quan hệ giữa momen orbital $\vec{L}$ và moment từ, những hạt có momen spin $\vec{S}$ khác không cũng có momen từ. Sự kiện này là cơ sở của hai phương pháp phổ nghiệm là* cộng hưởng thuận từ electron *(EPR) và* cộng hưởng từ hạt nhân *(NMR).*



H.9. *Đặc tính của* momen spin *$\vec{S}$ của electron.*
Theo bất đẳng thức Heisenberg, chỉ có $\|\vec{S}\|$ và $\overline{S_z}$ là có thể biết được đồng thời. $\overline{S_z}$ chỉ có thể có hai giá trị $\pm\hbar/2$.

3.2. Spin của electron và hàm sóng

Vì electron có spin bằng 1/2 nên số lượng tử spin m_s chỉ có thể có hai giá trị là +1/2 và -1/2. Vì *s* là như nhau đối với mọi electron nên vectơ $\vec{S}$ chỉ phụ thuộc m_S *(H.9)*.

Hàm sóng mô tả trạng thái của một electron qua tọa độ không gian và spin của nó được gọi là ***spin-orbital*** : đó là tích của một AO một electron χ với một hàm spin. Vì chỉ có hai trạng thái spin nên chỉ có hai hàm riêng spin, thường kí hiệu là α và β tương ứng với $m_s = +1/2$ và $m_s = -1/2$.

χ được xác định bởi ba số lượng tử $(n,\ \ell,\ m_\ell)$; hàm spin được xác định chỉ bởi một số lượng tử m_s :

Một spin-orbital được hoàn toàn xác định khi biết ba số lượng tử (n, ℓ, m_ℓ) và số lượng tử từ spin m_s.

3.3 Nguyên lý loại trừ Pauli

■ Những hạt có spin nguyên gọi là *boson*. Những hạt có spin bán nguyên gọi là *fermion*. Hai loại hạt này có hành vi tập thể khác nhau về cơ bản.

Giả sử có hệ gồm *N* hạt giống hệt nhau. Hai trong số các hạt này, ví dụ hạt *i* và *j*, có thể cùng ở một trạng thái được không ?

Lý thuyết chứng tỏ rằng có thể có tình thế này đối với các boson. Ngược lại, các fermion thì không thể có :

Không thể tồn tại một hệ fermion có hai hạt ở cùng một trạng thái.

■ Electron ($s = 1/2$) là fermion ; vì vậy trong cùng một hệ (nguyên tử, phân tử, tinh thể...) không thể có hai electron ở cùng một trạng thái. Trong khuôn khổ gần đúng một electron trạng thái của một electron được hoàn toàn xác định khi biết *spin−orbital* của nó.

Như vậy sự ngăn cấm trên có thể được phát biểu như sau :

Hai electron của cùng một hệ (nguyên tử, phân tử, tinh thể, ...) không thể được mô tả bởi cùng một *spin-orbital*.

Hai trường hợp có thể xảy ra :

• Nếu hai electron có cùng hàm spin (nghĩa là có cùng giá trị m_S) thì chúng phải được mô tả bởi hai orbital khác nhau.

• Nếu hai electron có cùng orbital thì hàm spin của chúng phải khác nhau. Vì chỉ có hai hàm spin cho các electron nên mỗi orbital chỉ có thể mô tả nhiều nhất là hai electron mà những số lượng tử m_S có giá trị đối nhau ($m_s = +1/2$ và $m_s = -1/2$). Những electron này được nói là có *spin cặp đôi*.

■ Áp dụng kết quả này cho nguyên tử nhiều electron.

Spin–orbital mô tả một electron được xác định hoàn toàn bởi bốn số lượng tử n, ℓ, m_ℓ, m_s. Quy tắc trên đối với nguyên tử được gọi là "**Nguyên lý loại trừ PAULI**", đã gặp trong chương trình phổ thông.

Nguyên lý loại trừ Pauli **: Hai electron của cùng một nguyên tử không thể có bốn số lượng tử như nhau :** n, ℓ, m_ℓ **và** m_s.

Hệ quả là chỉ có nhiều nhất là hai electron cho mỗi orbital. Một phân lớp *s* (một orbital) chỉ có nhiều nhất là hai electron ; một phân lớp *p* (ba orbital) chỉ có nhiều nhất là sáu electron ; một phân lớp *d* (năm orbital) có nhiều nhất là mười electron.

Như vậy ta thấy lại ý tưởng cơ bản về sự *bão hòa các lớp electron*, đã được dùng ở mức độ sơ cấp để diễn đạt nguyên lý Pauli (*xem BT 1*).

4 Cấu hình electron của cơ cấu một nguyên tử

4.1. Cấu hình electron

Trạng thái có năng lượng thấp nhất của một nguyên tử (hoặc một hệ) nhiều electron là *trạng thái cơ bản* của nó; những trạng thái có năng lượng cao hơn là *trạng thái kích thích*.

Lập *cấu hình electron* của một nguyên tử hay ion một nguyên tử ở một trạng thái đã cho là chỉ rõ sự phân bố electron trong các spin-orbital một electron khác nhau : *1s, 2s, 2p,* v.v..., số electron được viết ở dạng số mũ.

Ví dụ : $1s^2$ chỉ rằng hai electron được mô tả bởi orbital 1*s*. Trong ngôn ngữ thường dùng, nói là hai electron "chiếm" *AO1s*.

Sự phân bố này buộc phải tuân theo "nguyên lý loại trừ Pauli".

Có bao nhiêu trạng thái thì có bấy nhiêu cấu hình electron nhưng nói chung thường quan tâm tới cấu hình electron của nguyên tử ở *trạng thái cơ bản*.

4.2. Quy tắc Klechkowski

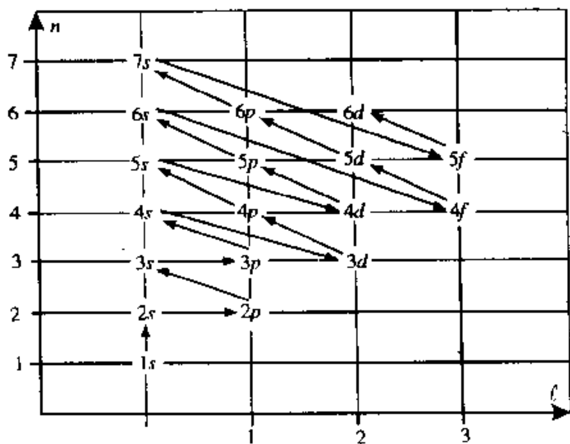
Đây là một quy tắc kinh nghiệm giúp xác định trật tự điền cấu hình electron của nguyên tử *trung hòa ở trạng thái cơ bản*.

Quy tắc Klechkowski

• Trong một nguyên tử nhiều electron, trật tự điền các orbital (đặc trưng bởi n và ℓ) là sao cho tổng $(n + \ell)$ tăng dần.

• Khi hai orbital khác nhau có cùng giá trị $(n + \ell)$ thì orbital bị chiếm trước tiên ứng với n nhỏ hơn (*H.10*).

Hình 10 chỉ ra trật tự điền các AO theo quy tắc trên.

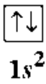


H.10. *Thứ tự điền electron, được chỉ bằng các mũi tên, để tạo thành trạng thái cơ bản của những nguyên tử khác nhau.*

4.3. Trạng thái cơ bản của những nguyên tử có Z ≤ 5

■ **Heli (Z = 2)**

AO năng lượng thấp nhất là 1*s*; hai electron ở *AO* 1*s* với spin đối nhau. Cấu hình của nguyên tử heli ở trạng thái cơ bản là $1s^2$ (*H.*11).



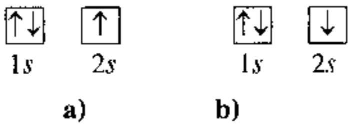
$1s^2$

H.11. *Trong cấu hình* $1s^2$ *của nguyên tử heli ở trạng thái cơ bản, hai electron có spin cặp đôi.*

■ **Liti (Z = 3)**

Không thể có ba electron ở AO 1*s* vì cấu hình này không tuân theo nguyên lý Pauli. Hai electron ở AO 1*s*, electron thứ ba chiếm orbital có năng lượng lớn hơn ngay tiếp theo để cực tiểu hóa năng lượng của hệ : theo biểu đồ thì đó là AO 2*s*. Cấu hình của nguyên tử liti ở trạng thái cơ bản là : $1s^2 2s^1$.

Spin của electron thứ ba này là gì? Vì khi không có trường ngoài thì hai giá trị của m_s là đồng khả năng nên vấn đề định rõ m_s là không có ý nghĩa (*H.*12).



H.12. *Công thức* $1s^2 2s^1$ *có thể ứng với hai cấu hình* **a)** *hoặc* **b)**. *Đối với nguyên tử cô lập, hai cấu hình này có cùng năng lượng nên là đồng khả năng.*

■ **Beri (Z = 4)**

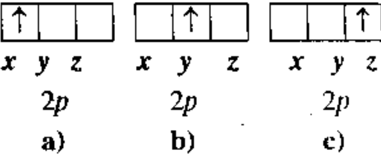
Hai electron chiếm AO *1s*, hai electron khác chiếm AO *2s*. Cấu hình là : $1s^2 2s^2$.

■ **Bo (Z = 5)**

Bốn electron *bão hòa* hai AO 1*s* và 2*s*.

Để cực tiểu hóa năng lượng của hệ, electron thứ năm chiếm AO 2*p*. Vì ba AO 2*p* có cùng năng lượng (khi không có trường ngoài) nên electron có thể chiếm bất kỳ AO 2*p* nào.

Cấu hình là $1s^2 2s^2 2p^1$ (*H.*13).



H.13. *Công thức* $1s^2 2s^2 2p^1$ *có thể ứng với ba cấu hình khác nhau* **a), b)** *hoặc* **c)**.
Đối với nguyên tử cô lập, ba cấu hình này có cùng năng lượng nên là đồng khả năng.

4.4. Quy tắc Hund

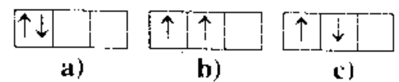
■ Trường hợp cacbon (Z = 6) đặt ra một vấn đề mới. Năm electron đầu ở cùng trạng thái như nguyên tử Bo nhưng có ba khả năng khác nhau để mô tả trạng thái của electron thứ sáu (*H*.14) vì mức 2*p* bị suy biến.

• Nó có thể mô tả bởi cùng AO 2*p* như electron thứ năm : hai spin đối nhau theo nguyên lý Pauli (*Hình 14a*).

• Nó có thể mô tả bởi một AO 2*p* khác với AO 2*p* mô tả electron thứ năm; nguyên lý Pauli không áp đặt một quan hệ gì giữa các spin của hai electron này :

- hai spin có thể là *song song* (chúng có cùng giá trị m_s) (H.14b).

- hai spin có thể là *đối nhau* (m_s của chúng có giá trị đối nhau) (*H*.14c).



H.14. *Những trạng thái khác nhau ứng với cấu hình* $2p^2$.

Ba trạng thái này có cùng năng lượng không ? Nếu không, trạng thái nào ứng với năng lượng cực tiểu nghĩa là ứng với trạng thái cơ bản của nguyên tử? Cả nguyên lý Pauli và quy tắc Klechkowski đều không cho phép phân biệt.

■ Quy tắc Hund chỉ ra cấu hình ứng với năng lượng cực tiểu.

Quy tắc Hund

Khi một mức năng lượng bị suy biến và nếu số electron không đủ để bão hòa mức này thì trạng thái năng lượng thấp nhất ứng với khi các orbital được sử dụng tối đa, spin của các electron không cặp đôi phải song song.

Theo quy tắc này, cấu hình của nguyên tử cacbon ở trạng thái cơ bản là $1s^2 2s^2 2p^2$ và $2p^2$ ứng với hai electron độc thân có spin song song. Dùng những ô lượng tử cho phép thấy dễ dàng kết quả này (*H*.14b).

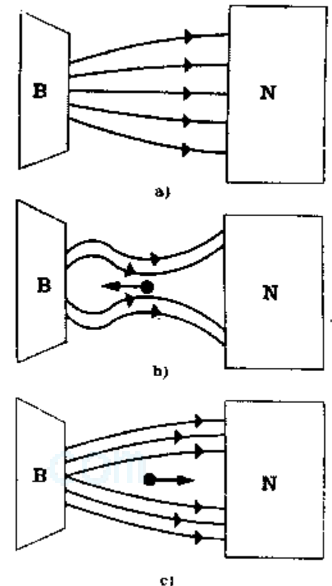
<u>Chú thích</u> : Quy tắc Hund thể hiện xu hướng tự nhiên của spin là ở dạng song song. Muốn buộc hai electron có spin đối nhau thì cần phải cung cấp năng lượng ; vì vậy trạng thái bền nhất là trạng thái mà các spin là như nhau.

■ Có thể kiểm chứng quy tắc Hund bằng thực nghiệm vì sự có mặt electron độc thân trong nguyên tử, phân tử hoặc tinh thể sẽ tạo cho hệ này những từ tính đặc biệt : tính **thuận từ**. Nếu không có electron độc thân thì hệ có tính **nghịch từ** (*H*.15).

Hiện tượng này là do có sự lượng tử hóa momen từ gắn liền với momen spin $\vec{S}$ của electron.

Hình chiếu của $\vec{S}$ lên chiều của từ trường $\overline{S}_z$ chỉ có thể có hai giá trị $\pm h/2$. Đối với hai electron cặp đôi thì tổng hợp lại là bằng không và hệ là nghịch từ, đối với một electron độc thân hoặc nhiều electron có spin song song thì tổng hợp lại sẽ khác không và hệ là thuận từ. Hơn nữa, momen từ tổng hợp phụ thuộc số electron độc thân, điều này cho phép kiểm chứng.

■ Cũng cần áp dụng quy tắc Hund để xác định cấu hình electron ở trạng thái cơ bản của nguyên tử nitơ (Z = 7) và nguyên tử oxi (Z = 8) (*H*.16).



H.15. *Sự thể hiện từ tính của vật chất một cách vĩ mô*
a) Nhờ các cực có dạng đặc biệt, nam châm điện tạo ra từ trường rất không đồng nhất : ở gần cực Bắc cường độ rất mạnh.
b) Một mẫu vật thuận từ, ví dụ viên bi nhôm, bị hút về vùng từ trường mạnh
c) Một mẫu vật nghịch từ, ví dụ viên bi vàng, bị đẩy bởi vùng từ trường mạnh.

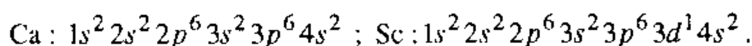
4.5. Một hệ quả của quy tắc Klechkowski

■ Xét nguyên tử agon (Z = 18). Ở trạng thái cơ bản, 18 electron của nó cho phép bão hòa mức $3p$, cấu hình electron là : $1s^2 2s^2 2p^6 2s^2 3p^6$.

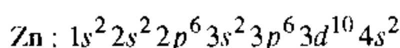
Nguyên tử kali (Z = 19) có thêm một electron. Orbital nào mô tả electron thứ 19 này ? Bắt đầu từ $n = 3$ có những AO d đặc trưng bởi $l = 3$. Với AO $3d$ tổng $(n + l) = 5$; với AO $4s$, $(n + l) = 4 + 0 = 4$.

Theo quy tắc Klechkowski (*H.*10), mức $4s$ bị chiếm trước mức $3d$ do đó trạng thái cơ bản của nguyên tử kali ứng với cấu hình electron : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

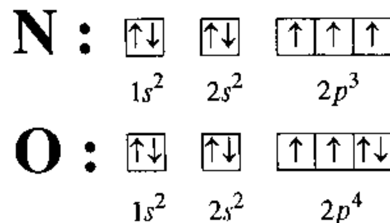
■ Mức $3d$ chỉ bắt đầu được chiếm khi mức $4s$ đã bão hòa (nghĩa là với nguyên tố có Z = 21) ; cấu hình ở trạng thái cơ bản của nguyên tử canxi (Z = 20) và scandi (Z = 21) là :


Ca : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; Sc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$.

Mức $3d$ được bão hòa với kẽm (Z = 30) :


Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Tiếp đó là đến các AO $4p$ rồi $5s$ và $4d$, $6s$ và $5d$ v.v...



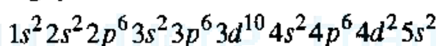
H.16. *Cấu hình electron ở trạng thái cơ bản của nguyên tử nitơ (Z = 7) và oxi (Z = 8). Theo quy tắc Hund, chúng có tương ứng ba và hai electron độc thân. Những nguyên tử này là thuận từ.*

Áp dụng 1

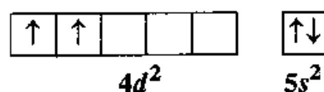
Lập cấu hình electron của nguyên tử zirconi (Z = 40) ở trạng thái cơ bản.

Nguyên tử zirconi cô lập là thuận từ hay nghịch từ ?

Để được trạng thái cơ bản, "làm đầy các orbital theo trật tự năng lượng tăng dần, bằng cách áp dụng các quy tắc Klechkowski và tuân theo nguyên lí Pauli :


$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$

Mức cuối cùng $4d$ bị suy biến năm lần nhưng chỉ còn hai electron, áp dụng quy tắc Hund sẽ được :



Nguyên tử zirconi cô lập có hai electron độc thân nên là thuận từ.

▶ **Để luyện tập : BT 1, 2, 3 và 4.**

4.6. Electron tim, electron hóa trị : Cách biểu diễn Lewis

4.6.1. Phân biệt những nhóm electron

Như đã biết ở trung học phổ thông, tính chất hóa học của nguyên tử được quyết định bởi những electron bên ngoài vì chúng là nhạy cảm nhất đối với các nhiễu loạn bên ngoài.

Vì vậy cần phân biệt những electron chiếm những AO năng lượng thấp nhất (những **electron tim**) với những electron chiếm những AO năng lượng cao nhất (những **electron ngoài cùng** hoặc **electron hóa trị**).

Electron hóa trị là những electron mà số lượng tử chính là lớn nhất hoặc thuộc vào những phân lớp đang trong quá trình nạp đầy.

Ví dụ

Cấu hình của nguyên tử nitơ (ở trạng thái cơ bản) là : $1s^2 2s^2 2p^3$; vậy nó có hai electron tim $1s^2$ và 5 electron hóa trị $2s^2 2p^3$. Cấu hình của nguyên tử zirconi là $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$; cấu hình hóa trị là $4d^2 5s^2$.

Để đơn giản cách viết cấu hình electron, nếu như có thể thì thay các electron tim bằng ký hiệu hóa học của khí quý có chứa các electron đó. Ví dụ, cấu hình electron của nhôm $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ có thể viết đơn giản hóa là Al : [Ne]$3s^2 3p^1$. Phần cấu hình electron mô tả những electron hóa trị gọi là *cấu hình hóa trị* của nguyên tử ; với nhôm là $3s^2 3p^1$.



H.17. *Biểu diễn Lewis của cấu hình hóa trị của nguyên tử. Với cấu hình $2s^2 2p^3$, nguyên tử nitơ ở trạng thái cơ bản có một đôi electron và ba electron độc thân.*

Với cấu hình $2s^2 2p^1$, nguyên tử nhôm ở trạng thái cơ bản có một đôi electron, một electron độc thân và hai orbital còn trống.

4.6.2. Cách biểu diễn Lewis

Cách biểu diễn Lewis cho phép sơ đồ hóa cấu hình hóa trị của nguyên tử hoặc ion (xem lớp cuối cấp). Ta nhắc lại nguyên tắc :

- **Nhân và các orbital tim được biểu thị bởi *ký hiệu* của nguyên tố.**
- **Chung quanh ký hiệu nguyên tố là các orbital hóa trị ; những orbital này được biểu thị bằng *một gạch* (hoặc hai chấm) nếu chúng bị chiếm bởi một đôi electron. Chúng được biểu thị bằng *một chấm* nếu chỉ chứa một electron (gọi là electron độc thân) ; chúng được bỏ qua hoặc biểu thị bằng *một hình chữ nhật rỗng* nếu không bị chiếm (*H.*17).**
- **Điện tích được ghi trong vòng tròn.**

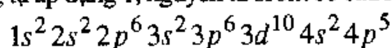
Áp dụng 2

1) *Lập cấu hình electron của nguyên tử brom (Z = 35) và của ion bromua Br^- ở trạng thái cơ bản.*

2) *Electron tim và electron hóa trị là những electron nào ?*

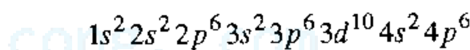
3) *Viết rõ cấu hình hóa trị rồi viết biểu diễn Lewis.*

Tương tự áp dụng 1, nguyên tử brom có cấu hình :



$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$$

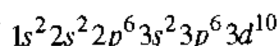
Ion bromua Br^- có thêm một electron ; ở trạng thái cơ bản electron này ở orbital 4*p* chưa bão hòa do đó Br^- có cấu hình :



$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$$

Những electron hóa trị có số lượng tử là lớn nhất : $4s^2 4p^5$ và $4s^2 4p^6$.

Cấu hình electron tim là :



$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$$

Biểu diễn Lewis :



nguyên tử



ion

▶ **Để luyện tập : BT 5, 6, 7 và 8.**

5 Ví dụ tính toán theo mô hình Slater

5.1. Trở lại khái niệm hằng số chắn

Hằng số chắn σ_i thể hiện hiệu ứng trung bình gây ra cho ion *i* bởi những electron khác : rõ ràng là σ_i phụ thuộc orbital chiếm bởi ion đang xét.

Trong phép gần đúng một electron, các electron chiếm những AO khác nhau, đặc trưng bởi một năng lượng và một mật độ xác suất có mặt. Cũng như với nguyên tử hiđro, những AO có năng lượng thấp nhất là những AO mà mật độ xác suất xuyên tâm là cực đại ở gần nhân.

Một electron *bên trong* thực tế không "bị chắn" bởi các electron *bên ngoài* ; ngược lại, một electron *bên ngoài* bị chắn mạnh bởi các electron *bên trong*.

Những quy tắc Slater là những quy tắc kinh nghiệm cho phép tính, đối với những electron khác nhau của nguyên tử, hằng số chắn σ_i và đại lượng $Z_i^* = (Z - \sigma_i)$ gọi là *điện tích hiệu dụng* tác dụng lên ion *i*.

5.2. Tính điện tích hiệu dụng

Phép tính hằng số chắn theo phương pháp Slater dựa trên ý tưởng trực giác là hiệu ứng chắn, gây ra cho ion *i* bởi ion *j*, phụ thuộc vị trí trung bình của hai electron này : nếu *j* ở xa nhân hơn *i* thì hiệu ứng chắn lên *i* sẽ rất nhỏ ; ngược lại, nếu nó gần nhân hơn *i* thì hiệu ứng chắn của nó lên *i* sẽ quan trọng.

Quy tắc Slater

1) Phân chia các AO thành nhiều nhóm xếp theo trật tự sau :

(1*s*) ; (2*s*, 2*p*) ; (3*s*, 3*p*) ; (3*d*) ; (4*s*, 4*p*) ; (4*d*) ; (4*f*) ; (5*s*, 5*p*) ; (5*d*) ; ...

2) Hằng số chắn σ_i của electron chiếm AO χ_i đã cho được tính bằng cách cộng những thừa số chắn $\sigma_{j \to i}$ thể hiện "sự chắn" gây ra bởi những electron thuộc cùng một nhóm hoặc những nhóm dưới. Những thừa số chắn $\sigma_{j \to i}$ được tính theo những quy ước sau (*H*.18) :

• Đối với một electron chiếm AO 1*s*, sự chắn gây ra bởi một electron 1*s* khác tương ứng với thừa số chắn $\sigma_{j \to i}$ bằng 0,30.

• Đối với một electron chiếm AO *ns* hoặc *np*, sự chắn gây ra bởi một electron ở AO có số lượng tử chính n' tương ứng với thừa số chắn $\sigma_{j \to i}$ sao cho :

$\sigma_{j \to i} = 1$ nếu $n' < n - 1$ (chắn toàn phần)

$\sigma_{j \to i} = 0,85$ nếu $n' = n - 1$ (chắn mạnh)

$\sigma_{j \to i} = 0,35$ nếu $n' = n$ (chắn yếu)

$\sigma_{j \to i} = 0$ nếu $n' > n$ (không chắn)

• Đối với một electron AO *nd* hoặc *nf*, sự chắn gây ra bởi một electron *cùng nhóm* ứng với thừa số chắn $\sigma_{j \to i}$ = 0,35 ; với mọi electron thuộc những *nhóm dưới* thì $\sigma_{j \to i}$ = 1.

electron i / electron j	1*s*	*ns*, *np*	*nd*, *nf*
$n' < n - 1$	–	1	1
$n' = n - 1$	–	0,85	1
$n' = n$	0,30	0,35	0,35*
$n' > n$	0	0	0

H.18. *Quy tắc Slater để tính các thừa số chắn* $\sigma_{j \to i}$.

(*) Trừ khi electron có tác dụng chắn lại thuộc vào một AO s hoặc p có cùng n, khi đó $\sigma_{j \to i} = 1$.

Áp dụng 3

Tính những hằng số chắn của các electron khác nhau của nguyên tử silic và những điện tích hiệu dụng tương ứng.

• Ở trạng thái cơ bản, cấu hình electron của nguyên tử silic ($Z = 14$) là :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$$

• Theo quy tắc Slater 14 electron phân bố thành ba nhóm : 2 electron $1s$, 8 electron $2s$ hoặc $2p$, 4 electron $3s$ hoặc $3p$.
Mỗi nhóm được đặc trưng bởi một hằng số chắn khác nhau.

• Một electron $1s$ chỉ bị chắn bởi 1 electron $1s$ khác :

$$\sigma_{1s} = 1.0{,}30 = 0{,}30$$

• Một electron $2s$ hoặc $2p$ bị chắn bởi 2 electron $1s$ và 7 electron $2s$ hoặc $2p$:

$$\sigma_{2s} = \sigma_{2p} = (2.0{,}85) + (7.0{,}35) = 4{,}15$$

• Một electron $3s$ hoặc $3p$ bị chắn bởi 2 electron $1s$, 8 electron $2s$ hoặc $2p$ và 3 electron $3s$ hoặc $3p$:

$$\sigma_{3s} = \sigma_{3p} = (2.1) + (8.0{,}85) + (3.0{,}35) = 9{,}85$$

• Những điện tích hiệu dụng tác động lên các electron khác nhau là :

$$Z^*_{1s} = 14 - 0{,}30 = 13{,}7$$

$$Z^*_{2s} = Z^*_{2p} = 14 - 4{,}15 = 9{,}85$$

$$Z^*_{3s} = Z^*_{3p} = 14 - 9{,}85 = 4{,}15$$

Hiệu ứng chắn là khá lớn vì các electron ngoài cùng chịu một điện tích hiệu dụng nhỏ hơn 1/3 điện tích thực của hạt nhân silic.

Theo cách này có thể tính được điện tích hiệu dụng tác động lên các electron hóa trị của các nguyên tử khác (*Hình 19*). Bảng này nêu rõ hai hiện tượng :

• Đối với những AO hóa trị có cùng số lượng tử n thì Z^* tăng theo Z.

• Khi n tăng một đơn vị thì Z^* giảm đột ngột.

$n = 1$	H : 1,0							He : 1,70
$n = 2$	Li : 1,30	Be : 1,95	B : 2,60	C : 3,25	N: 3,90	O : 4,55	F : 5,20	Ne : 5,85
$n = 3$	Na : 2,20	Mg : 2,85	Al : 3,50	Si : 4,15	P : 4,80	S : 5,45	Cl : 6,10	Ar : 6,75
$n = 4$	K : 2,20	Ca : 2,85	Ga : 5,00	Ge : 5,65	As : 6,30	Se : 6,95	Br : 7,60	Kr : 8,25
$n = 5$	Rb : 2,20	Sr : 2,85	In : 5,00	Sn : 5,65	Sb : 6,30	Te : 6,95	I : 7,60	Xe : 8,25

◀**H.19**. *Điện tích hiệu dụng Z* tác động lên các electron hóa trị của một số nguyên tử.*
Cột thứ nhất là số lượng tử n của các AO hóa trị của nguyên tử được xét.

▶ **Để luyện tập : BT 13.**

5.3. Bán kính orbital

5.3.1. Nhắc lại

■ Xác suất $dP(r)$ tìm thấy hạt ở cách nhân là r, và nằm ở giữa hai hình cầu đồng tâm vô cùng gần nhau là $r + dr$, là :

$$dP(r) = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} R^2(r).Y^2(\theta,\varphi)\,.r^2.dr.\sin\theta.d\theta.d\varphi = R^2(r).r^2.dr$$

Đại lượng $dP(r)/dr$ đồng nhất với xác suất của một đơn vị chiều dài và được gọi là mật độ xác suất xuyên tâm ký hiệu là $D_r(r)$:

$$\frac{dP(r)}{dr} = D_r(r) = R^2(r).r^2 \qquad \text{(II.1)}$$

■ Theo quy ước, bán kính ρ của một orbital là giá trị xác định lớn nhất của r sao cho mật độ xác suất $D_r(r)$ là cực đại :

$$\left(\frac{dD_r(r)}{dr}\right)_{r=\rho} = 0$$

5.3.2. Gần đúng Slater

Slater đã đưa ra một biểu thức gần đúng về phần xuyên tâm của các hàm một electron để có thể tính bán kính orbital đặc trưng bởi số lượng tử n và ℓ :

$$R_{n,l}(r) = A.\left(\frac{r}{a_0}\right)^{n-1}.\exp\left(\frac{-Z^*.r}{n.a_0}\right) \qquad \textbf{(II.2)}$$

trong đó A là một hằng số chuẩn hóa.

Từ đó suy ra (xem BT 12) biểu thức của bán kính Slater của orbital $\rho(n, \ell)$:

$$\rho(n,l) = \frac{n^2}{Z^*(n,l)}.a_0 \text{ với } a_0 = 52{,}9 \text{ pm} \qquad \textbf{(II.3)}$$

$\rho(n, l)$ càng nhỏ khi Z^* càng lớn và n càng nhỏ.

Trong một nguyên tử đã cho, bán kính của các orbital tăng khi đi từ trong ra ngoài vì n tăng và Z^* giảm.

Ví dụ, đối với silic :

AO 1s : $n = 1$; $Z^* = 13{,}7$; $\rho_{1s} = 3{,}9$ pm

AO 2s và 2p : $n = 2$; $Z^* = 9{,}85$; $\rho_{2s} = \rho_{2p} = 21{,}5$ pm

AO 3s và 3p : $n = 3$; $Z^* = 4{,}15$; $\rho_{3s} = \rho_{3p} = 114{,}8$ pm.

5.3.3. Kết luận

Những kết quả này nêu lên một hiện tượng chung là : **Bán kính của orbital hóa trị lớn hơn nhiều so với bán kính của những orbital tim.**

Bán kính của orbital hóa trị biểu thị khoảng cách có khả năng nhất giữa nhân và các electron ngoài cùng. Đôi khi nó được gọi là *bán kính nguyên tử* nhưng tên gọi này không thật vì bán kính của nguyên tử cô lập là không xác định, do mật độ electron chỉ triệt tiêu ở nơi vô cùng xa nhân. *Hình 20* cho biết bán kính của các AO hóa trị của một số nguyên tố

H : 53							He : 31
Li : 163	Be : 109	B : 82	C : 65	N : 55	O : 47	F : 41	Ne : 36
Na : 217	Mg : 168	Al : 137	Si : 115	P : 100	S : 88	Cl : 78	Ar : 71
K : 332	Ca : 256	Ga : 146	Ge : 129	As : 116	Se : 105	Br : 96	Kr : 88
Rb : 386	Sr : 300	In : 171	Sn : 151	Sb : 135	Te : 122	I : 112	Xe : 103

H.20. *Bán kính của những AO hóa trị, tính theo pm, của một số nguyên tố.*

▶ **Để luyện tập : BT 14.**

5.4. Phương diện năng lượng

5.4.1. Năng lượng orbital

Tương tự như với các ion dạng hiđro, Slater đã gán cho mỗi AO nl một năng lượng ε gọi là **năng lượng orbital** , định nghĩa bởi :

$$\varepsilon(n, l) = -13{,}6\left(\frac{Z^*(n,l)}{n^*}\right)^2 \text{ tính theo eV} \qquad \textbf{(II.4)}$$

Đại lượng n^* được gọi là *số lượng tử biểu kiến* và được tính theo n (*H*.21).

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

H.21. *Số lượng tử biểu kiến* n^*.

Nhưng, trái với trường hợp dạng hiđro, $\varepsilon(n, \ell)$ không đặc trưng một AO : thật vậy, sự chắn và do đó Z^* thay đổi theo cấu hình electron ; và ε cũng vậy.

Ví dụ :
So sánh *năng lượng orbital* AO $3p$ của nguyên tử silic trong hai cấu hình khác nhau :

- Ở trạng thái cơ bản , cấu hình là $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

$$Z^*_{3s} = Z^*_{3p} = 14 - 9{,}85 = 4{,}15 \text{ do đó } \varepsilon_{3s} = \varepsilon_{3p} = -13{,}6.\left(\frac{4{,}15}{3}\right)^2 = -26{,}0\,\text{eV}$$

Ở trạng thái kích thích, cấu hình là : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 3d^1$

$$Z^*_{3s} = Z^*_{3p} = 14 - 9{,}5 = 4{,}50 \text{ do đó } \varepsilon_{3s} = \varepsilon_{3p} = -13{,}6.\left(\frac{4{,}50}{3}\right)^2 = -30{,}6\ \text{eV}$$

Với một cấu hình đã cho, năng lượng orbital tổng cộng bằng tổng năng lượng orbital của các electron của hệ. Năng lượng này không có ý nghĩa vật lý : **chỉ những sự khác nhau về năng lượng orbital giữa hai trạng thái mới có ích và có thể liên quan với những đại lượng thực nghiệm.**

5.4.2. Kiểm chứng quy tắc Klechkowski

■ Xét nguyên tử kali ($Z = 19$). Theo quy tắc Klechkowski, trạng thái cơ bản của nó ứng với cấu hình : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$; cấu hình $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ ứng với một trạng thái kích thích.

Để so sánh năng lượng orbital của hai cấu hình này phải so sánh những năng lượng orbital ε_{4s} và ε_{3d}.

Tính những điện tích hiệu dụng tương ứng rồi tính năng lượng :

- Một electron $4s$ bị chắn bởi hai electron $1s$, tám electron $2s$ hoặc $2p$ và tám electron $3s$ hoặc $3p$:

$\sigma_{4s} = (2) + (8) + (8.0{,}85) = 16{,}8$; $\quad Z^*_{4s} = 19 - 16{,}8 = 2{,}2$;

$$\varepsilon_{4s} = -13{,}6.\left(\frac{2{,}2}{3{,}7}\right)^2 = -4{,}81\ \text{eV}.$$

- Một electron $3d$ bị chắn bởi cũng những electron đó nhưng thừa số chắn là 1 cho mỗi electron :

$\sigma_{3d} = 18$; $Z^*_{3d} = 19 - 18 = 1$; $\quad \varepsilon_{3d} = -13{,}6.\left(\frac{1}{3}\right)^2 = -1{,}51\ \text{eV}$

Như vậy phép tính năng lượng orbital xác nhận quy tắc thực nghiệm Klechkowski.

■ So sánh, đối với nguyên tử canxi ($Z = 20$), năng lượng orbital của cấu hình $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ và $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$.

Để so sánh năng lượng orbital của 2 cấu hình, chỉ cần so sánh năng lượng obital ε_{4s} và ε_{3d} là đủ.

Tính điện tích hiệu dụng và năng lượng :

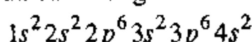
- $\sigma_{4s} = (2) + (8) + (8.0{,}85) + 0{,}35 = 17{,}15$; $\quad Z^*_{4s} = 20 - 17{,}15 = 2{,}85$

$$\varepsilon_{4s} = -13{,}6.\left(\frac{2{,}85}{3{,}7}\right)^2 = -8{,}07\,\text{eV}$$

- $\sigma_{3d} = 18 + 0{,}35 = 18{,}35$; $\quad Z^*_{3d} = 20 - 18{,}35 = 1{,}65$

$$\varepsilon_{3d} = -13{,}6.\left(\frac{1{,}65}{3}\right)^2 = -4{,}11\,\text{eV}$$

Do đó trạng thái cơ bản của canxi ứng với cấu hình :

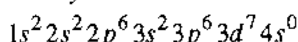


$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$$

Phép tính xác nhận quy tắc Klechkowski.

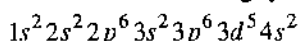
Áp dụng 4

Lập theo quy tắc Klechkowski, cấu hình electron của nguyên tử mangan (Z = 25) ở trạng thái cơ bản. So sánh năng lượng orbital của cấu hình này với của cấu hình sau :



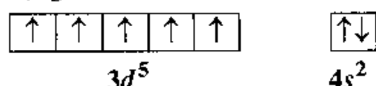
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^0$$

Để có trạng thái cơ bản, điền đầy các orbital theo quy tắc Klechkowski và nguyên lý Pauli :



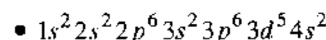
$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$$

Mức $3d$ bị suy biến năm lần và còn năm electron để điền; áp dụng quy tắc Hund cấu hình ở trạng thái cơ bản là :



Hai cấu hình chỉ khác nhau ở phân bố electron trong các AO $3d$ và $4s$.

Tính những năng lượng orbital tương ứng :



- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

$\sigma_{4s} = (2) + (8) + (13.0,85) + (0,35) = 21,40$;

$Z^*_{4s} = 25 - 21,40 = 3,60$;

$$\varepsilon_{4s} = -13,6.\left(\frac{3,60}{3,7}\right)^2 = -12,87eV.$$

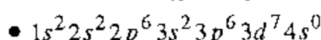
$\sigma_{3d} = 18 + 4.0,35 = 19,40$;

$Z^*_{3d} = 25 - 19,40 = 5,60$;

$$\varepsilon_{3d} = -13,6.\left(\frac{5,60}{3}\right)^2 = -47,39eV.$$

Năng lượng orbital tổng cộng của các electron $3d$ và $4s$ là :

$$2\varepsilon_{4s} + 5\varepsilon_{3d} = -262,7eV$$



- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^0$

$\sigma_{3d} = 18 + 6.0,35 = 20,1$;

$Z^*_{3d} = 25 - 20,1 = 4,9$;

$$\varepsilon_{3d} = -13,6.\left(\frac{4,9}{3}\right)^2 = -36,28eV.$$

Năng lượng orbital tổng cộng của các electron $3d$ và $4s$ là :

$$7\varepsilon_{3d} = -253,97eV$$

Những kết quả tính toán này khẳng định dự đoán của quy tắc Klechkowski.

▶ **Để luyện tập : BT 17.**

5.4.3. Năng lượng ion hóa

Định nghĩa :

Năng lượng ion hóa thứ nhất E_{i1} của một nguyên tử là năng lượng *tối thiểu* cần cung cấp để bứt một electron từ nguyên tử ở thể khí và ở trạng thái cơ bản; nó tương ứng với quá trình :



$$M_{(k)} \rightarrow M^+_{(k)} + e^-_{(k)}$$

Năng lượng này có thể xác định bằng thực nghiệm.

Electron bị bứt này liên kết yếu nhất với nhân; nó ở phân lớp cuối cùng trong trạng thái cơ bản.

Trong trường hợp nguyên tử hiđro hoặc ion dạng hiđro, năng lượng tối thiểu này bằng giá trị đối dấu của năng lượng AO chiếm bởi electron : vậy phải cung cấp 13,6 eV để ion hóa nguyên tử hiđro ở trạng thái cơ bản.

Trong nguyên tử nhiều electron, vấn đề phức tạp hơn vì các electron còn lại trong ion có thể sắp xếp lại.

E_{i1} phụ thuộc hai yếu tố :

- năng lượng của orbital chiếm bởi electron bị bứt ra ;
- sự tổ chức lại tức thời các electron trong cation tạo thành.

Sự tổ chức lại này là do giảm hằng số chắn do số electron bị giảm đi một đơn vị.

Những quy tắc Slater cho phép tính năng lượng ion hóa một nguyên tử hoặc ion bằng cách tính hiệu năng lượng orbital của thực thể cuối và thực thể ban đầu. Những quy tắc này cũng cho phép xác định cấu hình bền vững nhất của ion tạo thành.

Áp dụng 5

Xác định năng lượng ion hóa thứ nhất của nguyên tử silic (Z = 14) *ở trạng thái cơ bản.*

So sánh với giá trị thực nghiệm 8,2eV.

Ở trạng thái cơ bản, cấu hình electron của nguyên tử silic là : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

Của ion Si^+ là :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$$

Hai thực thể này chỉ khác nhau bởi electron hóa trị. Do đó có thể tính năng lượng ion hóa bằng cách tính hiệu năng lượng orbital hóa trị (3*s*, 3*p*).

• Điện tích hiệu dụng tác dụng lên các electron này đã tính trong *áp dụng 3* :

$Z^*_{3s} = Z^*_{3p} = 14 - 9,85 = 4,15$;

từ đó : $\varepsilon_{3s} = \varepsilon_{3p} = -13,6.\left(\frac{4,15}{3}\right)^2 = -26,02eV$

• Trong ion Si^+ :

$\sigma_{3s} = \sigma_{3p} = (2.1) + (8.0,85) + (2.0,35) = 9,50$;

$Z^*_{3s} = Z^*_{3p} = 14 - 9,50 = 4,50$;

$\varepsilon_{3s} = \varepsilon_{3p} = -13,6.\left(\frac{4,50}{3}\right)^2 = -30,6eV$.

• $E_{i1} = \mathscr{E}(Si^+) - \mathscr{E}(Si) = 3.(-30,60) - 4.(-26,02) = 12,3$ eV.

Chênh lệch tương đối so với giá trị thực nghiệm là rất lớn :

$$(12,3 - 8,2) / 8,2 \approx 50\%$$

Như vậy mô hình Slater quá đơn giản để có được những kết quả định lượng.

Giá trị E_{i1} thực nghiệm đối với các nguyên tố của năm chu kỳ đầu cho trong *Hình 22*. Trong nhiều trường hợp, có thể giải thích sự biến thiên của E_{i1} theo biểu thức biến thiên của Z^* và của bán kính ρ của các AO hóa trị.

H : 13,6							He : 24,6
Li : 5,4	Be : 9,3	B : 8,3	C : 11,3	N : 14,5	O : 13,6	F : 17,4	Ne : 21,6
Na : 5,1	Mg : 7,6	Al : 6,0	Si : 8,2	P : 10,5	S : 10,4	Cl : 13,0	Ar : 15,8
K : 4,3	Ca : 6,1	Ga : 6,0	Ge : 7,9	As : 9,8	Se : 9,8	Br : 11,8	Kr : 14,0
Rb : 4,2	Sr : 5,7	In : 5,8	Sn : 7,3	Sb : 8,6	Te : 9,0	I : 10,5	Xe : 12,1

H.22. *Năng lượng ion hóa thứ nhất* E_{i1} *tính theo eV của một số nguyên tử ở trạng thái cơ bản.*

Năng lượng E_{i1} *của những AO hóa trị có cùng số lượng tử n (ở cùng một chu kỳ) có xu hướng tăng khi điện tích Z tăng.*

• Đối với những AO hóa trị có cùng số lượng tử n : khi Z tăng thì Z^* tăng và ρ giảm. Do đó electron hóa trị ngày càng khó bị bứt ra : trong mỗi dòng, E_{i1} tăng từ trái sang phải.

Có một vài bất thường trong bảng này : khi *n* = 2 (lớp *L*), E_{i1} của Be lớn hơn của B và của N lớn hơn của O. Điều này được giải thích là do **những phân lớp đã đầy một nửa hoặc đã bão hòa có độ bền vững đáng kể.**

• Mỗi khi số lượng tử n của AO hóa trị tăng một đơn vị thì Z^* giảm đột ngột còn ρ tăng do đó E_{i1} giảm đột ngột.

Chú thích: Có thể định nghĩa và đo các năng lượng ion hóa tiếp theo. Những năng lượng này càng ngày càng cao nhưng tăng tiến không đều và phản ánh tổ chức các electron theo lớp (xem ch.3).

▶ Để luyện tập : BT 15

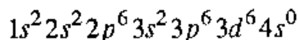
Trường hợp các nguyên tố chuyển tiếp là rất đáng chú ý :

Trong khi mà các orbital bị chiếm cuối cùng là AO (*n* - *1*)*d* (theo quy tắc Klechkowski) thì sự tạo thành cation tương ứng luôn luôn bắt đầu với electron của AO *ns*.

Điều bất thường này có thể tìm lại được từ năng lượng orbital.

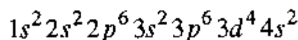
Áp dụng 6

So sánh năng lượng orbital của ion sắt (II) trong cấu hình :



$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$$

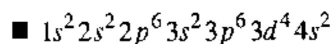
và trong cấu hình :



$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$$

Hai cấu hình này chỉ khác nhau ở phân bố electron trong các AO 3d và 4s.

Tính những năng lượng orbital tương ứng :



■ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$

• $\sigma_{4s} = (2) + (8) + (12.0,85) + 0,35 = 20,55;$

$Z^*_{4s} = 26 - 20,55 = 5,45;$

$$\varepsilon_{4s} = -13,6.\left(\frac{5,45}{3,7}\right)^2 = -29,51eV$$

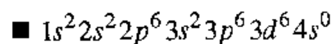
• $\sigma_{3d} = 18 + 3.0,35 = 19,05$

$Z^*_{3d} = 26 - 19,05 = 6,95$

$$\varepsilon_{3d} = -13,6.\left(\frac{6,95}{3}\right)^2 = -72,99eVs$$

Năng lượng orbital của các electron $3d$ và $4s$ là :

$$2\varepsilon_{4s} + 4\varepsilon_{3d} = -351,0\,eV$$



■ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$

$\sigma_{3d} = 18 + 5.0,35 = 19,75$

$Z^*_{3d} = 26 - 19,75 = 6,25$;

$$\varepsilon_{3d} = -13,6.\left(\frac{6,25}{3}\right)^2 = -59,03eV$$

Năng lượng orbital của các electron $3d$ và $4s$ là :

$$6\varepsilon_{3d} = -354,2eV$$

Tính toán cho phép tìm lại được sự kiện thực nghiệm sau : khi ion hóa những nguyên tố chuyển tiếp, electron dễ bị bứt ra nhất là electron *ns* chứ không phải *(n–1)d*.

▶ **Để luyện tập : BT 16 và 18.**

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ **Trong gần đúng một electron (gần đúng orbital), hàm sóng của một tập hợp hạt được xem là tích các hàm sóng chỉ mô tả riêng một hạt. Hiệu ứng chắn thể hiện sự đẩy giữa các electron, mà tính trung bình, làm giảm sự hút của nhân lên các electron.**

■ **Trong khuôn khổ gần đúng một electron với hiệu ứng chắn, những hàm sóng một electron χ là cùng một kiểu với orbital nguyên tử hiđro :**

• **phần góc $Y(\theta, \varphi)$ đồng nhất với phần góc của nguyên tử hiđro và phụ thuộc hai số lượng tử ℓ và m_ℓ , do đó các orbital χ có cùng tính chất đối xứng như AO của nguyên tử hiđro.**

• **phần xuyên tâm $R_{n,\ell}(r)$ được cải biến so với nguyên tử hiđro để thể hiện hiệu ứng chắn ; $R_{n,\ell}(r)$ phụ thuộc số lượng tử n và ℓ .**

• **số lượng tử chính n là một số nguyên dương :**

$$n \in (1, 2, 3 ...)$$

• **số lượng tử phụ ℓ là một số nguyên dương, hoặc bằng không, nhỏ hơn n.**

• **số lượng tử m_ℓ là một số nguyên dương hoặc âm nằm trong khoảng $-\ell$ và $+\ell$:**

$$m_\ell \in (-\ell, (-\ell+1) ..., 0, ... (\ell-1), \ell)$$

Năng lượng của hàm một electron phụ thuộc n và ℓ. Độ suy biến các trạng thái năng lượng của nguyên tử bị bớt đi một phần : chỉ những AO có cùng giá trị n và ℓ mới bị suy biến.

■ Các hạt đều có một *moment động nội tại*, gọi là *momen spin* $\vec{S}$. Chỉ có thể biết được chuẩn và một thành phần của vectơ này và những đại lượng này đều bị lượng tử hóa.

$\|\vec{S}\| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$; $\overline{S_z} = m_S.\hbar$ với m_S thay đổi theo nhảy một đơn vị trong khoảng $-s$ và $+s$.

• s được gọi là *số lượng tử spin* ; nó được quyết định bởi bản chất hạt : s có thể là nguyên hoặc bán nguyên, dương hoặc bằng không.

• m_S gọi là *số lượng tử từ spin* ; nó thay đổi theo bước nhảy một đơn vị trong khoảng $-s$ đến $+s$; m_S quyết định hướng của vectơ $\vec{S}$ so với trục z.

Electron có spin s là +1/2 nên m_S chỉ có thể có hai giá trị là +1/2 và -1/2.

■ Hàm sóng mô tả trạng thái của một electron qua tọa độ không gian và spin của nó được gọi là *spin - orbital*, đặc trưng hoàn toàn bởi bốn số lượng tử n, ℓ, m_ℓ và m_S. Hai electron của cùng một hệ (nguyên tử, phân tử, tinh thể ...) không thể được mô tả bằng cùng một spin - orbital.

• *Nguyên lí loại trừ Pauli :* hai electron của cùng một nguyên tử không có thể cùng có bốn số lượng tử như nhau : n, ℓ, m_ℓ và m_S.

Hệ quả : chỉ có nhiều nhất hai electron cho mỗi orbital, chúng có spin đối nhau ($m_S = +1/2$ và $m_S = -1/2$).

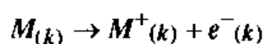
• Trạng thái có năng lượng thấp nhất của hệ được gọi là *trạng thái cơ bản* ; những trạng thái năng lượng cao hơn là *trạng thái kích thích*. Lập cấu hình electron của nguyên tử hay ion một nguyên tử ở một trạng thái đã cho là chỉ rõ sự phân bố electron trong các spin - orbital một electron khác nhau 1*s*, 2*s*, 2*p*, v.v... ; số electron được viết ở dạng mũ.

• *Quy tắc Klechkowski :* Trong một nguyên tử nhiều electron, trật tự điền các orbital (đặc trưng bởi n và ℓ) là sao cho tổng ($n + \ell$) tăng dần. Khi hai orbital khác nhau có cùng giá trị ($n + \ell$) thì AO bị chiếm trước tiên là ứng với n nhỏ hơn.

• *Quy tắc Hund :* Khi một mức năng lượng bị suy biến và nếu số electron không đủ để bão hoà mức này thì trạng thái năng lượng thấp nhất ứng với khi các orbital được sử dụng tối đa, spin của các electron không cặp đôi song song.

• *Biểu diễn Lewis :* Nhân và các orbital tim được biểu thị bởi ký hiệu của nguyên tố. Chung quanh ký hiệu này là các orbital hóa trị ; những orbital này được biểu thị bằng một gạch nếu chúng bị chiếm bởi một đôi electron. Chúng được biểu diễn bằng một chấm nếu chỉ chứa một electron ; chúng được bỏ qua hoặc biểu thị bằng một hình chữ nhật rỗng nếu không bị chiếm.

• Năng lượng ion hóa thứ nhất E_{i1} của một nguyên tử là năng lượng *tối thiểu* cần cung cấp để bứt một electron từ nguyên tử ở thể khí và ở trạng thái cơ bản ; nó tương ứng với quá trình :



$$M_{(k)} \rightarrow M^{+}{(k)} + e^{-}{(k)}$$

Năng lượng này có thể xác định bằng thực nghiệm.

Bài tập

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Nguyên lý Pauli

Trong các cấu hình electron sau, những cấu hình nào tuân theo nguyên tắc loại trừ Pauli ? Có thể nói gì về những nguyên tử tương ứng ?

a) $1s^3 2s^2 2p^6$;

b) $1s^2 2s^2 2p^5$;

c) $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1 3p^1$;

d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$;

e) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{14} 4s^2$.

2 Nguyên lý xây dựng

1) Lập cấu hình electron của nguyên tử flo (Z = 9) ở trạng thái cơ bản

2) Có một nguyên tử flo mà công thức electron là $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$; so sánh định tính năng lượng của nó với nguyên tử flo ở trạng thái cơ bản.

3 Quy tắc lập cấu hình electron

Người ta đề nghị những cấu hình sau cho nguyên tử niken (Z = 28):

a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$;

b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^8 3d^6 4s^2$;

c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$;

d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 4p^2$.

Trong số những cấu hình này :

1) Cấu hình nào tuân theo nguyên lý Pauli ?

2) Cấu hình nào biểu thị nguyên tử niken ở trạng thái cơ bản ? Làm rõ, khi cần thiết, số electron độc thân.

3) Cấu hình nào không có electron độc thân ?

4) Sắp xếp các cấu hình theo trật tự năng lượng tăng.

4 Xác định cấu hình electron

Xác định cấu hình electron của các nguyên tử và ion sau đây ở trạng thái cơ bản :

O (Z = 8) ; Al^{3+} (Z = 13) ; Cl^- (Z = 17) ; K (Z = 19) ; Fe (Z = 26) ; Hg (Z = 80).

5 Vận dụng cách biểu diễn Lewis

Nguyên tử của nguyên tố X có biểu diễn Lewis ở trạng thái cơ bản là $:|\dot{X}$.

1) Nó có bao nhiêu electron hóa trị ?

2) Biết rằng số lượng tử chính của nó là 2, xác định số thứ tự nguyên tử của X và lập cấu hình electron đầy đủ của nó.

3) Nhận dạng X bằng tên và ký hiệu của nó.

6 Tìm khí quý và các cấu hình electron

1) Lập cấu hình electron của nguyên tử canxi (Z = 20) ở trạng thái cơ bản.

2) Biểu diễn cấu hình này nhờ *tim* của khí quý tương ứng.

7 Vận dụng biểu diễn Lewis

Nguyên tử của nguyên tố *Y* có biểu diễn Lewis ở trạng thái cơ bản là $:|\dot{\underline{Y}}\bullet$

1) Nó có bao nhiêu electron hóa trị ?

2) Biết rằng số lượng tử chính của nó là 3, xác định số thứ tự nguyên tử của Y và lập cấu hình electron đầy đủ của nó.

3) Nhận dạng Y bằng tên và ký hiệu của nó.

8 Lập biểu diễn Lewis

1) Lập cấu hình electron của những nguyên tử và ion sau đây, ở trạng thái cơ bản :

S^{2-} (Z = 16) ; Ca (Z = 20) ; Be (Z = 4) ;
Na^+ (Z = 11) ; Cu (Z = 29)

2) Từ đó suy ra biểu diễn Lewis tương ứng.

9 Đúng hay sai ?

Trong các mệnh đề sau, xác định những mệnh đề sai và chỉnh lại :

1) Trong nguyên tử nhiều electron, điện tích hiệu dụng tác động lên electron luôn luôn nhỏ hơn điện tích nhân.

2) Hiệu ứng chắn tác động lên một electron là như nhau đối với mọi electron của nguyên tử.

3) Trong nguyên tử nhiều electron, năng lượng của AO phụ thuộc vào n và s.

4) Electron của tim bị chắn yếu hơn electron hóa trị.

5) Quy tắc điền những AO quyết định bởi tổng $(\ell + m_\ell)$.

6) Trong nguyên tử nhiều electron, các mức năng lượng đều bị suy biến.

7) Phải cung cấp năng lượng để cặp đôi spin hai electron.

8) Khi hai electron phải đặt ở những AO suy biến, trạng thái năng lượng thấp nhất là khi chúng chỉ chiếm một orbital.

9) Mọi electron có cùng số lượng tử spin s.

10) Mức nd được bão hòa với sáu electron.

11) Nguyên tử mà cấu hình electron không tuân theo nguyên lý Pauli là ở trạng thái kích thích.

12) Nguyên tử mà cấu hình electron tuân theo nguyên lý Pauli là ở trạng thái cơ bản.

13) Điện tích hiệu dụng tác động lên electron của AO 1s là như nhau trong nguyên tử heli (Z = 2) và trong nguyên tử neon (Z = 10).

14) Nguyên tử có số chẵn electron là nghịch từ.

VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC

10 Một trường hợp áp dụng quy tắc Hund

1) Vận dụng quy tắc Klechkowski lập cấu hình electron của nguyên tử crom (Z = 24) ở trạng thái cơ bản.

2) Biết rằng năng lượng của AO 4s và 3d gần như bằng nhau, chứng minh rằng trạng thái cơ bản không có cấu hình như đã lập ở câu 1) ; chỉnh lại cấu hình này.

11 Độc thân và từ tính

Xét những nguyên tử có số điện tích Z ≤ 10 ở trạng thái cơ bản.

1) Xác định số electron độc thân mà chúng có.

2) Những nguyên tử nào là nghịch từ ?

3) Những nguyên tử nào là thuận từ ?

4) Những nguyên tử nào là thuận từ ở trạng thái cơ bản nhưng có thể là nghịch từ ở một trong những trạng thái kích thích ?

12 Bán kính AO

Slater đã đưa ra biểu thức gần đúng về phần xuyên tâm của các hàm một electron :

$$R_{n,\ell}(r) = A.\left(\frac{r}{a_0}\right)^{n-1}.\exp\left(\frac{-Z^*.r}{n.a_0}\right)$$

trong đó A là một hằng chuẩn hóa.

Vận dụng định nghĩa bán kính ρ của AO lập biểu thức của ρ theo Z*, n và a_0.

Nhắc lại : $D_r(r) = R^2(r).r^2$; $\left(\frac{dD_r(r)}{dr}\right)_{r=\rho} = 0$

13* Điện tích hiệu dụng và hiệu ứng chắn

1) Lập cấu hình của nguyên tử lưu huỳnh (Z = 16) ở trạng thái cơ bản.

2) Tính những hằng số chắn của những electron khác nhau của nguyên tử lưu huỳnh và những điện tích hiệu dụng tương ứng.

Dữ kiện : Để tính hằng số chắn, dùng các giá trị ở giáo trình (*xem* §5.2).

14* Bán kính orbital

1) Lập cấu hình electron của nguyên tử bo (Z = 5) ở trạng thái cơ bản.

2) Tính bán kính của những AO khác nhau chiếm bởi nguyên tử này. Xem những công thức cần thiết trong bài.

15* Năng lượng ion hóa

1) Lập cấu hình electron của nguyên tử bari (Z = 56) ở trạng thái cơ bản.

2) Viết cấu hình này ở dạng làm xuất hiện electron tim và electron hóa trị.

3) Tính hằng số chắn của các electron hóa trị và điện tích hiệu dụng tương ứng.

4) Xác định năng lượng orbital của các electron hóa trị và từ đó suy ra năng lượng ion hóa tạo ra ion Ba^{2+}.

Dữ kiện : Dùng các giá trị ở giáo trình (*xem* §5).

16** Những năng lượng ion hóa

1) Lập cấu hình nguyên tử natri (Z = 11) và magie (Z = 12) ở trạng thái cơ bản.

2) Viết cấu hình này ở dạng làm xuất hiện electron tim và electron hóa trị.

3) Tính hằng số chắn của các electron hóa trị và điện tích hiệu dụng tương ứng.

4) Xác định năng lượng orbital của các electron hóa trị.

5) Từ những kết quả này suy ra những năng lượng ion hóa thứ nhất và thứ hai của hai nguyên tử này. So sánh những giá trị thu được và giải thích sự khác nhau.

17* Nguyên tố chuyển tiếp

1) Lập cấu hình của nguyên tử vanadi (Z = 23) ở trạng thái cơ bản.

2) So sánh năng lượng orbital của nó với của cấu hình sau : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$.

3) Chứng minh rằng có thể phân biệt hai cấu hình này nhờ từ tính của nguyên tử vanadi.

18** Ion của nguyên tố chuyển tiếp

1) Lập cấu hình của nguyên tử coban (Z = 27) ở trạng thái cơ bản.

2) Coban có thể cho ion coban (II) do mất đi hai trong số những electron hoá trị. So sánh năng lượng orbital của hai kiểu ion Co^{2+} dễ thu được nhất. Kiểu nào bền nhất ?

3) Dùng kết quả câu 2) xác định năng lượng ion hóa coban thành coban (II).

4) Coban còn có thể cho ion coban (III). So sánh năng lượng ion hóa coban (II) và coban (III).

3 PHÂN LOẠI TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ

MỤC TIÊU

■ Khảo sát việc xây dựng nên Bảng phân loại tuần hoàn các nguyên tố.

■ Phân tích cấu trúc theo chu kỳ, theo cột và theo khối.

■ Xác định một số tính chất vật lý và hóa học đặc trưng của các nguyên tố.

■ Hiểu cách giải thích sự vận động của các tính chất này ở trong Bảng phân loại tuần hoàn.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

■ Những khái niệm về Phân loại tuần hoàn các nguyên tố (chương trình trung học).

■ Lớp và phân lớp của nguyên tử nhiều electron (xem ch. 2).

■ Nguyên lý Pauli, quy tắc Klechkowski và quy tắc Hund (xem ch. 2).

Mở đầu

Lịch sử và triết học đã cho chúng ta biết là sự phát triển tư tưởng và kiến thức khoa học xảy ra chậm hơn so với sự phát triển kiến thức của con người.

Những văn bản cổ đã chứng tỏ rằng thời cổ đại đã biết được mười nguyên tố hóa học (antimon, bạc, cacbon, đồng, thiếc, sắt, thủy ngân, vàng, chì và lưu huỳnh). Tuy vai trò xã hội của Giả kim thuật thời Trung cổ là tốt, nhưng cũng có hại, đến đầu thế kỷ 18 chỉ biết thêm ba nguyên tố là arsen, phospho và kẽm.

Trong Thế kỷ Ánh sáng, *số nguyên tố được tăng gấp đôi. Hóa học chỉ thực sự được thăng cấp khoa học nhờ các công trình về oxihóa của Antoine – Laurent Lavoisier (1743 – 1794), người đã hình dung ra khái niệm* nguyên tố hóa học. *Việc xuất bản cuốn* Chuyên luận Hóa học *của ông (Traité élémentaire de Chimie, 1789) đã làm nổi tiếng bản danh pháp hóa học hợp lý đầu tiên do ông vừa dựng lên cùng với Claude – Louis Berthollet (1745 – 1822).*

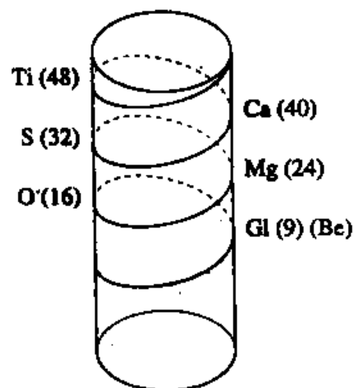
Từ đó, Hóa học bắt đầu cất cánh...

1 Lịch sử phân loại nguyên tố

Do những tiến bộ nối tiếp nhau, Hóa học trở thành một trong những môn khoa học phát triển mạnh trong nửa đầu thế kỷ 19 là *Thế kỷ của Khoa học và Kỹ thuật.* Tiếp theo những công trình về điện phân của H. Davy (người tìm ra Na và K năm 1807, Ca và Sr năm 1808), J.W.Döbereiner đưa ra quan niệm về những *bộ ba* (1817) dựa trên những tương tự về tính chất : **kim loại kiềm thổ** (Ca, Sr, Ba) rồi **kim loại kiềm** (Li, Na, K) và **halogen** (Cl, Br, I).

Sự tìm ra Li và Mg đã mở rộng ý tưởng về bộ ba : quan niệm về những **họ hóa học** nảy sinh và mở rộng ra những nguyên tố khác như là họ **chalcogen** (O, S, Se, Te) hoặc họ những đồng đẳng của nitơ (N, P, As, Sb, Bi).

Khái niệm **tính tuần hoàn về tính chất** các nguyên tố (ở trạng thái cơ bản hoặc kết hợp với nguyên tố khác), giai đoạn logic của tiến hóa tư tưởng, ra đời vào những năm 1860 - 1870.



H.1. *Mô hình đinh vít của A Béruyer de Chancourtois.*
Beri trước kia được gọi là Glucini (Gl).

Cố gắng đầu tiên về phân loại hiện đại là của A. BÉRUYER DE CHANCOURTOIS (1862). Ông cảm nhận được rằng, những tính chất của các nguyên tố là dựa trên khái niệm hoàn toàn mới mẻ về khối lượng nguyên tử do S. Cannizaro đưa ra (1858). Ông đưa ra một mô hình *đinh vít :* các nguyên tố của một họ nằm ở trên cùng một đường sinh của hình trụ được chia thành 16 đơn vị, con số này đã được gán là khối lượng nguyên tử của oxi (*H.1*).

Năm 1865, J. NEWLANDS sửa đổi hệ thống này bằng cách sắp xếp, vẫn luôn theo chiều tăng khối lượng nguyên tử, các nguyên tố thành bảy nhóm, nguyên tố đầu tiên của mỗi nhóm là một trong những nguyên tố nhẹ nhất đã biết lúc đó (H, Li, Be, B, C, N và O). Tương tự bảy nốt trong thang âm nhạc, ông gọi là *Định luật quãng tám.*

Phân loại tuần hoàn của D. Mendeleev, giáo sư Hóa học vô cơ trường Đại học Saint - Petersburg, ra đời năm 1869.

Thành lập theo thứ tự tăng khối lượng nguyên tử, cách phân loại này dựa theo tính tuần hoàn về những tính chất hóa học, đặc biệt là hóa trị (mà tác giả định nghĩa là khả năng mà một nguyên tử có thể tạo thành những liên kết đơn giản). Vài tháng sau, L. MEYER cũng đi tới cùng kết luận này khi xét theo thể tích nguyên tử.

Năm 1871, Mendeleev sửa đổi một vài chỗ trong sơ đồ ban đầu để làm cho phù hợp về tính chất của những nguyên tố trong cùng một cột. Tính độc đáo của phương pháp luận khoa học của ông là : tiên đoán là còn những nguyên tố mà lúc đó chưa biết, ông để trống một số chỗ trong Bảng phân loại tuần hoàn (*H.2*) và đặt tên những nguyên tố này bằng cách thêm tiếp đầu ngữ *eka* vào tên của nguyên tố đồng đẳng đứng trước.

Thành công lịch sử của cách phân loại này bắt đầu từ 1875, khi P.LE COQ DE BOIBAUDRAN tìm ra nguyên tố gali, khối lượng nguyên tử 69,7, tính chất hóa học hoàn toàn phù hợp với tiên đoán của Mendeleev cho nguyên tố eka-nhôm : số thứ tự 31, khối lượng nguyên tử đó gần bằng 71, tính chất hóa học giống nhôm. Sự tìm ra nguyên tố germani (eka-silic) năm 1886 là một bằng chứng vang dội, khẳng định dứt khoát mô hình này (*H.3*).

cột / hàng	I a	I b	II a	II b	III a	III b	IV a	IV b	V a	V b	VI a	VI b	VII a	VII b	VIII
1	H														
2	Li		Be		B			C		N		O			
3	Na		Mg		Al			Si		P		S		Cl	
4	K		Ca	Zn			Ti		V	As	Cr	Se	Mn	Br	Fe, Co, Ni, Cu
5	Rb		Sr	Cd	Y	In	Zr	Sn	Nb	Sb	Mo	Te		I	Ru, Rh, Pd, Ag
6	Cs		Ba	Hg	Er	Tl	La	Pb	Ta	Bi	W				Os, Ir, Pt, Au
7							Th				U				

H.2. *Bảng phân loại tuần hoàn Mendeleev năm 1871.*
Những nguyên tố mà ký hiệu được gạch dưới được tác giả đặt sai vị trí.
Sự tìm thấy những khí quý sau này không làm thay đổi Bảng phân loại tuần hoàn : chúng được xem như những nguyên tố **b** *của cột VIII, khi đó những kim loại như* Fe, Co *và* Ni *làm thành bộ ba* **VIII-a.**

chất	tính chất	eka-silic (E_{Si})	germani (Ge)
đơn chất	số thứ tự nguyên tử	32	32
	vẻ ngoài	xanh sẫm	xanh sáng
	khối lượng mol ($g.mol^{-1}$)	72	72,6
	khối lượng thể tích ($kg.m^{-3}$)	$5{,}50.10^{-3}$	$5{,}35.10^{-3}$
	nhiệt độ nóng chảy (^oC)	cao	937
oxit	công thức hóa học	$E_{Si}O_2$	GeO_2
	vẻ ngoài	rắn trắng	rắn trắng
	khối lượng thể tích ($kg.m^{-3}$)	$4{,}70.10^3$	$4{,}23.10^3$
	tính axit - bazơ	lưỡng tính	lưỡng tính
clorua	công thức hóa học	$E_{Si}Cl_4$	$GeCl_4$
	khối lượng thể tích ($kg.m^{-3}$)	$1{,}90.10^3$	$1{,}84.10^3$
	nhiệt độ nóng chảy (^oC)	< 100	84

◀ **H.3**. *So sánh những tiên đoán của Mendeleev về tính chất của eka–silic với tính chất thực của germani.*

Cách phân loại của Mendeleev chỉ được giải thích hợp lý khi RUTHERFORD tìm ra điện tích hạt nhân (1910).

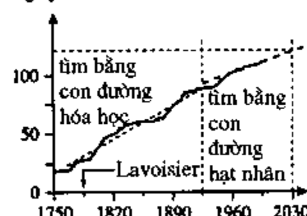
Năm 1913, H. MOSELEY, qua việc nghiên cứu phổ phát xạ tia X của các nguyên tố, đã xác định được tương quan về số **thứ tự nguyên tử Z và vị trí của chúng trong bảng tuần hoàn.**

Tiếp theo, tiến bộ của thuyết lượng tử đã xác nhận, trừ một vài ngoại lệ, tính song song giữa cấu hình electron của nguyên tố và vị trí của chúng trong bảng tuần hoàn và đã chứng minh *hậu nghiệm* kiến giải của Mendeleev về một vài đảo ngược khối lượng nguyên tử (ví dụ giữa Co và Ni, Te và I).

Những công trình của H. BECQUEREL về phóng xạ tự nhiên (1896) đã đánh dấu chấm dứt cuộc chạy đua công khai trong nội bộ cộng đồng khoa học trong việc điền đầy Bảng tuần hoàn. Ưu thế chuyển về các nhà vật lý tuy Hóa học phóng xạ đã có thành quả : năm 1925, nguyên tố bền vững cuối cùng được cô lập là Re, kết thúc kỷ nguyên tìm thêm nguyên tố bằng con đường hóa học (*H.4*).

Những nguyên tố mới được tìm ra tiếp sau đều là phóng xạ. Chúng thu được do bắn phá những bia kim loại gồm những nguyên tử ngày càng nặng bằng chùm hạt (neutron; hạt α; những ion dương bo, cacbon, oxi...) có năng lượng ngày càng đồ sộ nhờ những máy gia tốc khổng lồ.

Từ đây, việc nhận dạng nguyên tố chuyển sang việc cô lập một số hạt nhân có đời sống rất ngắn. Đây là công việc rất gay go và tốn kém do đó đã nhanh chóng hạn chế số nguyên tố được tìm ra.



H.4. *Sự tiến triển theo thời gian của số nguyên tố hóa học đã biết ... hoặc "đến đâu sẽ ngừng ? ..." Những nguyên tố được biết từ trước năm 1925 thì hầu như tất cả đều là bền vững và được tìm ra chủ yếu bằng con đường hóa học. Ngoài ra, những nguyên tố khác đều là phóng xạ thuần túy và là sản phẩm của Vật lý hạt nhân.*

2 Cấu trúc của Bảng phân loại tuần hoàn

2.1. Nguyên lý xây dựng

Quy tắc Klechkowski (*mục 4.2, chương 2*), đôi khi được gọi bằng tên tiếng Đức là *nguyên lý Aufbau*(*), sắp xếp theo thứ tự năng lượng tăng dần :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < ...$$

Nguyên lý Pauli và quy tắc Hund xác định tiếp thứ tự điền đầy mỗi mức orbital và đoàn electron của nguyên tử xét ở trạng thái cơ bản.

Trừ một số ngoại lệ hiếm hoi (*H.5*), quy tắc này cho phép thiết lập *tiên nghiệm,* theo số Z electron, cấu tạo electron của 110 nguyên tố đã biết (**).

Phương pháp luận để xây dựng Bảng tuần hoàn dựa trên ba ý tưởng đơn giản sau :

■ Các nguyên tố được sắp xếp theo dòng (ngang) và cột (dọc) trên cơ sở cấu tạo electron cơ bản của chúng. Như vậy :

Các nguyên tố được xếp từ trái sang phải theo chiều tăng của số thứ tự nguyên tử Z.

■ Các dòng tương ứng với sự điền đầy những mức electron năng lượng gần nhau, tính chất này phụ thuộc gần đúng vào số lượng tử chính *n* (*Mục 2.2, Ch.2*). Do đó dãy Klechkowski được chia thành **chu kỳ** theo hàng ***n***. (*H.6*).

hàng của chu kỳ	1^er^	2^e^	3^e^	4^e^	5^e^	6^e^	7^e^
những phân lớp có thể có	$1s$	$2s$, $2p$	$3s$, $3p$	$4s$, $3d$, $4p$	$5s$, $4d$, $5p$	$6s$, $4f$, $5d$, $6p$	$7s$, $5f$, $6d$, $7p$
số nguyên tố	2	8	8	18	18	32	32

H.6. *Số tối đa nguyên tố trong chu kỳ.*

(*) *Cách diễn đạt này được dùng rất rộng rãi trong các tài liệu anglo – saxon. Dịch sang tiếng Pháp nghĩa là* nguyên lý xây dựng.

(**) *Mùa xuân 1995, những nhà nghiên cứu thuộc Viện Vật lý Hạt nhân Darmstadt (Đức) nhận thấy ba hoặc bốn "sự kiện hạt nhân" liên quan tới hạt nhân chưa được biết mà theo họ tính toán thì những hạt nhân này ứng với nguyên tố 111...*

Z	X	Tên	Năm	Cấu hình	Z	X	Tên	Năm	Cấu hình
1	H	hiđro	1766	$1s^1$	56	Ba	bari	1797	[Xe] $6s^2$
2	He	heli	1895	$1s^2$	57	La*	lantan	1839	[Xe] $5d^1 6s^2$
3	Li	liti	1817	[He] $2s^1$	58	Ce*	xeri	1803	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$
4	Be	berili	1828	[He] $2s^2$	59	Pr	prazeodim	1885	[Xe] $4f^3 6s^2$
5	B	bo	1808	[He] $2s^2 2p^1$	60	Nd	neodim	1885	[Xe] $4f^4 6s^2$
6	C	cacbon	ant.	[He] $2s^2 2p^2$	61	Pm	prometi	1945	[Xe] $4f^5 6s^2$
7	N	nitơ	1772	[He] $2s^2 2p^3$	62	Sm	samari	1879	[Xe] $4f^6 6s^2$
8	O	oxi	1774	[He] $2s^2 2p^4$	63	Eu	europi	1901	[Xe] $4f^7 6s^2$
9	Fe	sắt	1886	[He] $2s^2 2p^5$	64	Gd*	gadolini	1886	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$
10	Ne	neon	1898	[He] $2s^2 2p^6$	65	Tb	tecbi	1843	[Xe] $4f^9 6s^2$
11	Na	natri	1807	[Ne] $3s^1$	66	Dy	dysprosi	1886	[Xe] $4f^{10} 6s^2$
12	Mg	magie	1808	[Ne] $3s^2$	67	Ho	honmi	1878	[Xe] $4f^{11} 6s^2$
13	Al	nhôm	1827	[Ne] $3s^2 3p^1$	68	Er	ecbi	1835	[Xe] $4f^{12} 6s^2$
14	Si	silic	1824	[Ne] $3s^2 3p^2$	69	Tm	tuli	1879	[Xe] $4f^{13} 6s^2$
15	P	photpho	1669	[Ne] $3s^2 3p^3$	70	Yb	ytecbi	1878	[Xe] $4f^{14} 6s^2$
16	S	lưu huỳnh	ant.	[Ne] $3s^2 3p^4$	71	Lu	lutexi	1907	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$
17	Cl	clo	1774	[Ne] $3s^2 3p^5$	72	Hf	hafni	1923	[Xe] $4f^{14} 5d^2 6s^2$
18	Ar	agon	1894	[Ne] $3s^2 3p^6$	73	Ta	tantan	1802	[Xe] $4f^{14} 5d^3 6s^2$
19	K	kali	1807	[Ar] $4s^1$	74	W	vonfam	1781	[Xe] $4f^{14} 5d^4 6s^2$
20	Ca	canxi	1808	[Ar] $4s^2$	75	Re	reni	1925	[Xe] $4f^{14} 5d^5 6s^2$
21	Sc	scandi	1876	[Ar] $3d^1 4s^2$	76	Os	osmi	1803	[Xe] $4f^{14} 5d^6 6s^2$
22	Ti	titan	1776	[Ar] $3d^2 4s^2$	77	Ir	iridi	1803	[Xe] $4f^{14} 5d^7 6s^2$
23	V	vanadi	1801	[Ar] $3d^3 4s^2$	78	Pt*	platin	1735	[Xe] $4f^{14} 5d^9 6s^1$
24	Cr*	crom	1797	[Ar] $3d^5 4s^1$	79	Au*	vàng	ant.	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
25	Mn	mangan	1774	[Ar] $3d^5 4s^2$	80	Hg	thủy ngân	ant.	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$
26	Fe	sắt	ant.	[Ar] $3d^6 4s^2$	81	Tl	tali	1861	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
27	Co	coban	1735	[Ar] $3d^7 4s^2$	82	Pb	chì	ant.	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
28	Ni	niken	1751	[Ar] $3d^8 4s^2$	83	Bi	bitmut	1753	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
29	Cu*	đồng	ant.	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	84	Po	poloni	1898	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
30	Zn	kẽm	M.A.	[Ar] $3d^{10} 4s^2$	85	At	atatin	1940	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
31	Ga	gali	1875	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	86	Rn	radon	1908	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
32	Ge	gecmani	1886	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	87	Fr	franxi	1939	[Rn] $7s^1$
33	As	asen	M.A.	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$	88	Ra	radi	1898	[Rn] $7s^2$
34	Se	selen	1817	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$	89	Ac*	actini	1899	[Rn] $6d^1 7s^2$
35	Br	brom	1826	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	90	Th*	thori	1828	[Rn] $6d^2 7s^2$
36	Kr	kripton	1898	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$	91	Pa*	protactini	1918	[Rn] $5f^2 6d^1 7s^2$
37	Rb	rubidi	1861	[Kr] $5s^1$	92	U*	urani	1789	[Rn] $5f^3 6d^1 7s^2$
38	Sr	stronti	1808	[Kr] $5s^2$	93	Np*	neptuni	1940	[Rn] $5f^4 6d^1 7s^2$
39	Y	ytri	1794	[Kr] $4d^1 5s^2$	94	Pu	plutoni	1940	[Rn] $5f^6 7s^2$
40	Zr	ziconi	1789	[Kr] $4d^2 5s^2$	95	Am	amerixi	1944	[Rn] $5f^7 7s^2$
41	Nb*	niobi	1801	[Kr] $4d^4 5s^1$	96	Cm*	curi	1944	[Rn] $5f^7 6d^1 7s^2$
42	Mo*	molipden	1778	[Kr] $4d^5 5s^1$	97	Bk	beckeli	1949	[Rn] $5f^9 7s^2$
43	Tc	tecnexi	1937	[Kr] $4d^5 5s^2$	98	Cf	califoni	1950	[Rn] $5f^{10} 7s^2$
44	Ru*	ruteni	1828	[Kr] $4d^7 5s^1$	99	Es	ensteni	1952	[Rn] $5f^{11} 7s^2$
45	Rh*	rodi	1803	[Kr] $4d^8 5s^1$	100	Fm	fecmi	1952	[Rn] $5f^{12} 7s^2$
46	Pd*	paladi	1803	[Kr] $4d^{10}$	101	Md	mendelevi	1955	[Rn] $5f^{13} 7s^2$
47	Ag*	bạc	ant.	[Kr] $4d^{10} 5s^1$	102	No	nobeli	1966	[Rn] $5f^{14} 7s^2$
48	Cd	cađimi	1817	[Kr] $4d^{10} 5s^2$	103	Lr	lorenxi	1961	[Rn] $5f^{14} 6d^1 7s^2$
49	In	indi	1863	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	104	–	chưa quyết**	1964	[Rn] $5f^{14} 6d^2 7s^2$
50	Sn	thiếc	ant.	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	105	Ha	hahni	1972	[Rn] $5f^{14} 6d^3 7s^2$
51	Sb	antimon	ant.	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$	106	–	seaborgi	1974	[Rn] $5f^{14} 6d^4 7s^2$
52	Te	telu	1782	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$	107	–	nielsbohri	1981	[Rn] $5f^{14} 6d^5 7s^2$
53	I	iot	1811	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$	108	–	hassi	1984	[Rn] $5f^{14} 6d^6 7s^2$
54	Xe	xenon	1898	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^6$	109	–	meitneri	1982	[Rn] $5f^{14} 6d^7 7s^2$
55	Cs	xesi	1860	[Xe] $6s^1$	110	–	chưa chính thức	1994	[Rn] $5f^{14} 6d^8 7s^2$

H.5. *Ký hiệu, tên, năm tìm được và cấu hình electron của nguyên tố.*

ant.: *nguyên tố đã biết từ thời cổ xưa* ; MA : *nguyên tố biết từ thời Trung cổ;*

* : *nguyên tố không tuân theo quy tắc Klechkowski.*

** : *nguyên tố 104, đồng thời tìm được bởi các nhà vật lý hạt nhân ở Berkeley (Mỹ) và ở Dubna (Liên Xô): người Mỹ gọi là rutherfordium, người Xô viết gọi là kurchatovium.*

Trong mỗi chu kỳ thứ *n*, điền bắt đầu bằng phân lớp *ns* và kết thúc bằng phân lớp *np*. Khi đạt tới cấu hình này thì chu kỳ hoàn thành, nguyên tố cuối cùng là một khí quý. Cấu hình electron này là cấu hình tim của chu kỳ tiếp theo. Như vậy :

Các nguyên tố của cùng một chu kỳ *n* có cùng cấu hình tim.

Cấu hình electron của nhôm là $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ hoặc $[Ne]3s^2 3p^1$.
Cấu hình tim của nhôm ứng với cấu hình electron của khí quý neon.

Tổng số nguyên tố trong chu kỳ thứ *n* phụ thuộc những mức orbital có thể có (với 2 nguyên tố cho phân lớp *ns*, 6 cho *np*, 10 cho (*n* - 1)*d* và 14 cho phân lớp (*n* - 2)*f*. Nhanh chóng tính được rằng cần phải có 7 chu kỳ (2 + 8 + 8 + 18 + 18 + 32 + 32 = 118) để có thể sắp chỗ 110 nguyên tố đã biết.

■ Từ trái sang phải, các **cột** được đánh theo **chữ số đậm** : trong mỗi cột, các nguyên tố có cùng **cấu hình electron hóa trị** do đó mỗi cột tập hợp những thành phần cùng một họ hóa học (*H.7*). Vậy :

Các nguyên tố của cùng một cột có cùng cấu hình electron hóa trị và thuộc cùng một họ.

khối *s* | khối *d* | khối *p*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac															

khối *f*

Ln	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
An	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

H.7. *Bảng tuần hoàn nguyên tố theo chu kỳ, cột và khối.*
Đánh số chu kỳ từ trên xuống dưới, cột từ trái sang phải. Mỗi nguyên tố được xác định bởi số thứ tự Z và ký hiệu hóa học : chữ đậm đối với nguyên tố bền, chữ rỗng đối với nguyên tố phóng xạ.

Vì lý do thực tiễn, dạng Bảng tuần hoàn hiện thời gồm 18 cột, những nguyên tố ứng với phân mức $(n-2)f$ được tập hợp trong bảng phụ để ở phía dưới. Theo quy ước, cột **1** và **2** dành cho orbital *ns*, những cột từ **3** đến **12** cho 5 orbital $(n-1)d$, những cột từ **13** đến **18** cho 3 orbital *np* do đó có tên khối *s*, *p*, *d* và *f*.

Mọi nguyên tố, trừ khối *f*, được xác định trong Bảng tuần hoàn bằng một **cặp** (i, j), chỉ rằng nó thuộc **chu kỳ thứ i** và **cột thứ j**.

2.2. Phân tích theo từng chu kỳ

2.2.1. Chu kỳ thứ nhất

Số lượng tử chính $n = 1$ chỉ có phân lớp 1*s*, số lượng tử phụ $\ell = 0$ do đó chu kỳ này chỉ có 2 nguyên tố : hiđro $_1H$ có cấu hình electron $1s^1$ và heli $_2He$ có cấu hình $1s^2$.

Hiđro được đặt ở ô bên trái tuy rằng những tính chất của nó khác xa các nguyên tố khác của cột 1 (*Mục 4.2.1*). Heli được đặt ở ô cuối cùng của chu kỳ này (cột **18**).

2.2.2. Chu kỳ thứ hai

Do điền tiếp những phân lớp 2*s* ($2s^1$ đối với $_3Li$ và $2s^2$ đối với $_4Be$) **và** 2*p* (từ $2s^2 2p^1$ đối với $_5B$ tới $2s^2 2p^6$ đối với Ne) nên chu kỳ này gồm 8 nguyên tố, tất cả đều có cấu hình tim là $1s^2$, ký hiệu là [He] (*H. 5*).

2.2.3. Chu kỳ thứ ba

Hoàn toàn giống chu kỳ thứ hai, chu kỳ này có cấu hình tim [Ne] và gồm những orbital 3*s* ($3s^1$ đối với $_{11}Na$ và $3s^2$ đối với $_{12}Mg$) và 3*p* (từ $3s^2 3p^1$ đối với $_{13}Al$ tới $3s^2 3p^6$ đối với $_{18}Ar$).

2.2.4. Chu kỳ thứ tư

Các nguyên tố đều có cấu hình tim [Ar] ; có nghịch đảo 4*s* và 3*d* nên thứ tự điền là : trước hết là 4*s* ($4s^1$ đối với $_{19}K$ và $4s^2$ đối với $_{20}Ca$) ; tiếp theo là 3*d* đối với *dãy chuyển tiếp thứ nhất*, từ $_{21}Sc$ $(3d^1 4s^2)$ tới $_{30}Zn\,(3d^{10} 4s^2)$; và cuối cùng là 4*p*, từ $_{31}Ga(3d^{10} 4s^2 4p^1)$ tới $_{36}Kr\,(3d^{10} 4s^2 4p^6)$.

Quy tắc Klechkowski có *hai ngoại lệ* khi điền phân lớp 3*d* (*H. 5*) : *crom* và *đồng* có cấu hình hóa trị $3d^5 4s^1$ và $3d^{10} 4s^1$ chứ không phải là $3d^4 4s^2$ và $3d^9 4s^2$.

Nguyên tố chuyển tiếp *là tên chủng loại dùng để chỉ về mặt lý thuyết mọi nguyên tố đặc trưng bởi một phân mức* d *hoặc* f *chưa đầy đủ dù là ở trạng thái nguyên tố hay ở trạng thái oxi hóa bền vững. Như vậy cấu hình electron của chúng có dạng*

$...(n-1)d^y \quad (0 < y < 10)$

hoặc $...(n-2)f^z \quad (0 < z < 14)$

Trong thực tế, thuật ngữ này thường được dành riêng cho các nguyên tố liên quan tới phân lớp $(n-1)$d.

Đó là do năng lượng tương quan electron, yếu tố quyết định quy tắc Hund. Cũng theo yếu tố này thì **phân lớp 3*d*, đầy một nửa** (trường hợp $_{24}Cr$) **hoặc đầy hoàn toàn** (trường hợp $_{29}Cu$), kết hợp với phân lớp 4*s* đầy một nửa thì tốt hơn là lớp 4*s* đầy đủ kết hợp với phân lớp 3*d* có bốn electron cùng spin.

2.2.5. Chu kỳ thứ năm

Cũng tương tự như chu kỳ thứ tư : bắt đầu bằng orbital 5*s* (với $5s^1$ đối với $_{37}Rb$ và $5s^2$ đối với $_{38}Sr$) và kết thúc bằng những orbital 5*p* (từ $_{49}In$: $4d^{10}5s^25p^1$ tới $_{54}Xe$: $4d^{10}5s^25p^6$), xen vào giữa là *dãy chuyển tiếp thứ hai* với orbital 4*d* : từ $_{39}Y$ $(4d^15s^2)$ tới $_{48}Cd(4d^{10}5s^2)$.

Ở đây, nguyên lý xây dựng có 6 ngoại lệ (*H. 5*), nhiều hơn so với ở chu kỳ thứ tư, vì năng lượng orbital 5*s* và 4*d* rất gần nhau. Khó giải thích tất cả các trường hợp bằng cách khái quát hóa những luận cứ đơn giản nêu *ở mục* 2.2.4. Riêng hai trường hợp $_{42}Mo$ và $_{47}Ag$ thì tương tự $_{24}Cr$ và $_{29}Cu$.

2.2.6. Chu kỳ thứ sáu

Ở đây có thêm khó khăn do có bảy orbital 4*f* : sau orbital 6*s* ($_{55}Cs$ và $_{56}Ba$) là những orbital 4*f* và 5*d* rồi đến 6*p* (từ $_{81}Tl$ tới $_{86}Rn$).

Có năm ngoại lệ (*H. 5*) mà quan trọng nhất là sự đảo ngược 4*f* và 5*d* ở La: một electron chiếm 5*d* $(5d^16s^2)$ chứ không phải là 4*f*. Tiếp theo là các *lanthanid* (từ Ce tới Lu) với 7 orbital 4*f*, rồi đến *dãy chuyển tiếp thứ ba* (từ Hf tới Hg) với năm orbital 5*d*.

2.2.7. Chu kỳ thứ bảy

Chu kỳ cuối cùng này chưa hoàn thành. Trong số 32 nguyên tố có thể có, thực nghiệm mới tìm thấy 24 trong đó có *dãy actinid* (7*s*, 5*f*) và *dãy chuyển tiếp thứ tư* (6*d*). Ở đây, ngoại lệ rất phổ biến vì những mức năng lượng 5*f* và 6*d* rất gần nhau. Với việc tìm ra nguyên tố 110, phân lớp 6*d* đã hoàn thành (*H. 5*).

Hiện nay chưa tìm được nguyên tố 7*p* nào. Về nguyên tắc, nguyên tố bền vững nhất cần tìm là 118, khi đó tất cả các phân lớp đều đã bão hòa.

Đặc tính chủ yếu của chu kỳ này là **tất cả các nguyên tố đều có Z > 92**, đôi khi được gọi là những *nguyên tố sau uran*, đều là nguyên tố **phóng xạ** với chu kỳ bán hủy là từ $8{,}2.10^7$ năm ($^{244}_{94}Pu$) tới 5.10^{-3} giây ($^{266}_{109}X$)(*).

(*) Quyền tác giả tìm ra những nguyên tố rất nặng (Z > 101) đã gây ra những tranh luận sâu sắc, có tính chất khoa học và chính trị, trong những năm 1960. Năm 1992, một Ủy ban Quốc tế đã giải quyết dứt khoát như sau : đối với nguyên tố 102, Dubna (Liên Xô) ưu thế hơn Berkeley (Mỹ) ; đối với nguyên tố 106, Berkeley ưu thế hơn Dubna ; đối với những nguyên tố từ 103 đến 105, hai nơi ngang quyền ; những nguyên tố từ 107 đến 109 là đặc quyền của Phòng thí nghiệm Darmstadt (Cộng hòa liên bang Đức). Nguyên tố 110 còn cần được xác nhận.

▶ **Để luyện tập : BT 1.**

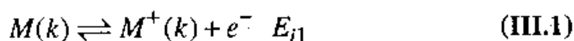
3 Tính tuần hoàn về tính chất

3.1. Tính chất vật lý

3.1.1. Năng lượng ion hóa

3.1.1.1. Ion hóa thứ nhất

Như đã định nghĩa ở *mục* 5.4.3. *Chương* 2 **năng lượng ion hoá thứ nhất** $\mathbf{E_{i1}}$ của nguyên tử M là năng lượng tối thiểu cần để bứt một electron ra khỏi nguyên tử ở thể khí :



$$M(k) \rightleftharpoons M^{+}(k) + e^{-} \quad E_{i1} \qquad \textbf{(III.1)}$$

Đại lượng có thể xác định thực nghiệm này ứng với năng lượng cần để đuổi một electron ở mức cuối cùng, của nguyên tử ở trạng thái cơ bản, và đưa ra xa vô cùng không động năng. Vì vậy giá trị của E_{i1} liên quan tới năng lượng của mức đó :

Quy tắc Koopmans : **Năng lượng ion hóa thứ nhất E_{i1} của nguyên tử là bằng với đối của năng lượng của orbital mà electron bị bứt đó đã chiếm.**

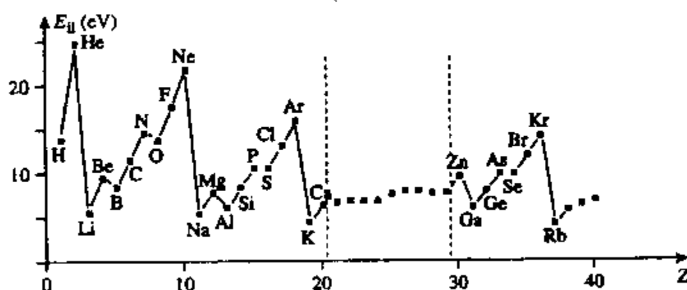
Về lý thuyết có thể tính được E_{i1} bằng cách tính những năng lượng Slater: E_M của Z electron của nguyên tử M và E_{M^+} của (Z - 1) electron của ion M^+ : $E_{i1} = E_{M^+} - E_M$. Do đó E_{i1} trực tiếp phụ thuộc những điện tích Z_i^* tác động tới những electron hóa trị.

Giá trị số trình bày ở *hình 19 chương 2* chứng tỏ rằng số điện tích hiệu dụng Z_i^* của nguyên tử tăng từ trái sang phải của mỗi chu kỳ và giảm từ trên xuống dưới của mỗi cột. Như vậy rõ ràng là :

Năng lượng ion hóa thứ nhất E_{i1} tăng từ trái sang phải trong cùng một chu kỳ và tăng từ dưới lên trên trong cùng một cột. Nó luôn luôn dương.

Những nguyên tố có E_{i1} yếu nhất là kim loại kiềm (cột **1**), đặc biệt là Cs (Z = 55). Ngược lại, ngoài những khí quý (cột **18**), halogen (cột **17**), và đặc biệt là F (Z = 9) có E_{i1} mạnh nhất.

Quy tắc Koopmans áp dụng nói chung tốt trong một cột nhưng không như vậy trong một chu kỳ như thấy ở đường cong $E_{i1} = f(Z)$ (*H. 8*). Như đã tiên đoán, những cực đại ứng với khí quý (cột **18**), cực tiểu ứng với kim loại kiềm (cột **1**).



H.8. *Tính tuần hoàn về năng lượng ion hóa thứ nhất E_{i1} của các nguyên tố.*

Luôn luôn tồn tại điều bất thường giữa những nguyên tố cột **2** (Be, Mg) và cột **13** (B, Al) vì ion hóa là do sự ra đi của electron phân lớp *ns* đối với những nguyên tố đầu và phân lớp *np*, kém bền vững hơn, đối với những nguyên tố khác.

Chú thích : Sự giảm E_{i1} *càng phức tạp hơn khi chuyển từ một nguyên tố của cột **15** (N, P) sang nguyên tố láng giềng cột **16** (O, S). Có thể giải thích nhờ quy tắc Hund : trạng thái càng bền vững nếu spin tổng hợp S càng lớn. Mà sự ra đi một electron 2p :*

- *làm giảm spin tổng hợp từ S = 3/2 đối với nguyên tử N tới S = 1 đối với ion* N^+.
- *nhưng làm tăng tới S = 1 đối với nguyên tử O tới S = 3/2 đối với ion* O^+.

Do đó, năng lượng cần để được ion O^+ *yếu hơn so với ion* N^+.

3.1.1.2. Những sự ion hóa khác

Trừ hiđro, các nguyên tố khác đều có nhiều electron ; như vậy còn có thể bứt những electron khác khỏi nguyên tử (số tối đa là Z). Những năng lượng ion hóa tương ứng được xác định bằng phương trình truy hồi :

$$M^+(k) \rightarrow M^{2+}(k) + e^- \qquad E_{i2} = E_{M^{2+}} - E_M^+ \qquad \textbf{(III.2a)}$$

$$M^{(n-1)+}(k) \rightarrow M^{n+}(k) + e^- \qquad E_{in} = E_{M^{n+}} - E_M^{(n-1)+} \qquad \textbf{(III.2b)}$$

Bứt electron khỏi nguyên tử hoặc ion đều cần năng lượng : như vậy **những năng lượng ion hóa nối tiếp luôn luôn dương và có giá trị tăng theo số electron bị bứt ra**. Năm năng lượng ion hóa bo có những giá trị tương ứng sau (theo $kJ.mol^{-1}$) :

$E_{i1} = 801$; $E_{i2} = 2427$; $E_{i3} = 3660$; $E_{i4} = 25030$; $E_{i5} = 32830$

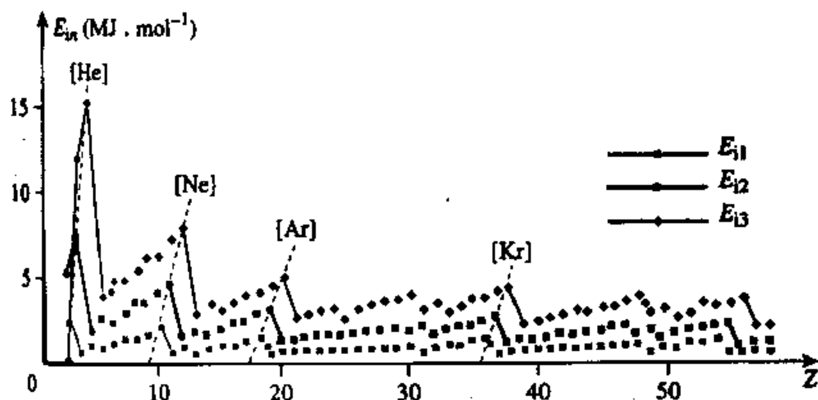
Sự tăng mạnh này là do hiệu ứng chắn bị yếu đi, làm tăng điện tích hiệu dụng. Ví dụ, đối với trường hợp nguyên tố bo là :

$Z^*_B = 2{,}60$; $Z^*_{B^+} = 2{,}95$; $Z^*_{B^{2+}} = 3{,}30$; $Z^*_{B^{3+}} = 4{,}70$; $Z^*_{B^{4+}}$ 5,00

Năng lượng E_{i1}, E_{i2} và E_{i3} của bốn chu kỳ đầu (Z ≤ 54) cho ở *hình* 9.

Năng lượng ion hóa E_i *có thể biểu thị theo eV (H.8) hoặc theo* $MJ.mol^{-1}$ *(H.9). Tương quan là :*

$$1eV \approx 96{,}5\ kJ.mol^{-1}$$



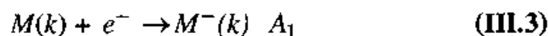
H.9. *Năng lượng ion hóa thứ nhất, thứ hai và thứ ba của những nguyên tố thuộc bốn chu kỳ đầu của Bảng tuần hoàn.*

Những cực đại ứng với ion hóa hạt có cấu hình khí quý : đối với ion hóa thứ nhất, đó chính là khí quý ; đối với ion hóa thứ hai, đó là cation kim loại kiềm M^+ *; đối với ion hóa thứ ba, đó là cation kim loại kiềm thổ* M^{2+}.

▶ **Để luyện tập : BT 2.**

3.1.2. Năng lượng gắn kết (attachement) electron và ái lực electron

Năng lượng gắn kết electron thứ nhất A_1 của nguyên tử M đặc trưng năng lượng của quá trình nó nhận, ở trạng thái khí, thêm một electron phụ :

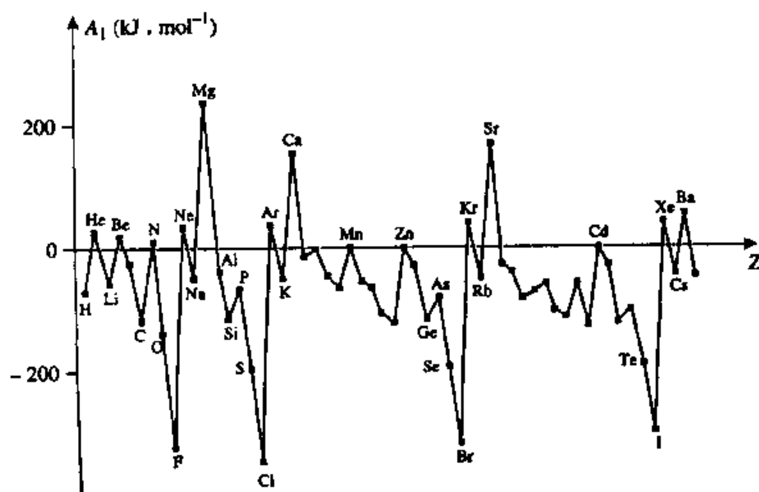


$$M(k) + e^- \rightarrow M^-(k) \quad A_1 \qquad \textbf{(III.3)}$$

Trái với năng lượng ion hóa thứ nhất, đây là một đại lượng rất khó đo. Muốn ước lượng nó, theo phép gần đúng Slater, phải biết năng lượng E_M của Z electron của nguyên tử M và năng lượng E_{M^-} của (Z + 1) electron của ion M^- :

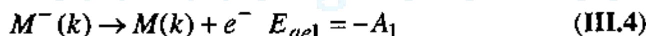
$$A_1 = E_{M^-} - E_M$$

Nói chung A_1 là đại lượng âm (*H*.10), phù hợp với quy ước viết phản ứng hóa học (*Ch*.7), khi là **phản ứng phát nhiệt.**



◀ **H.10.** *Năng lượng gắn kết electron thứ nhất A_1(theo $kJ.mol^{-1}$).*

Khái niệm **ái lực electron** E_{ae} gồm một quy ước viết để trong bảng giá trị số có được nhiều nhất những giá trị dương. Nó ứng với phản ứng nhiệt của (III.3) :

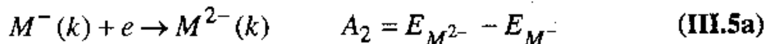


$$M^-(k) \rightarrow M(k) + e^- \quad E_{ae1} = -A_1 \qquad \textbf{(III.4)}$$

Theo định nghĩa, năng lượng gắn kết electron thứ nhất A_1 tương ứng với năng lượng tạo thành một anion M^- bằng cách gắn một electron vào một nguyên tử trung hòa ở thể khí còn ái lực electron E_{ae} là năng lượng cần để oxi hóa một anion M^- thành nguyên tử ở thể khí.

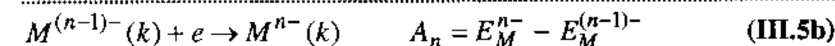
Ái lực electron thường biểu thị bằng eV.

Anion M^- cũng có thể nhận tiếp electron và những năng lượng gắn kết electron tiếp theo cũng có thể xác định bằng truy hồi :



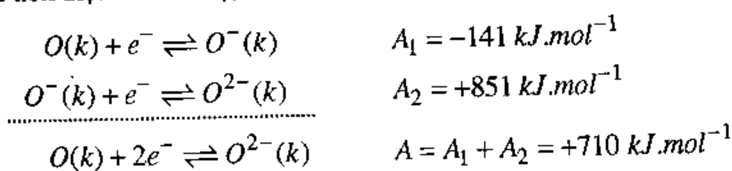
$$M^-(k) + e \rightarrow M^{2-}(k) \qquad A_2 = E_{M^{2-}} - E_{M^-} \qquad \textbf{(III.5a)}$$

....



$$M^{(n-1)-}(k) + e \rightarrow M^{n-}(k) \qquad A_n = E_M^{n-} - E_M^{(n-1)-} \qquad \textbf{(III.5b)}$$

Năng lượng gắn kết A_i (với i > 1) luôn luôn dương (để những ái lực electron tương ứng là âm) do lực đẩy Coulomb ion - electron vì cả hai hạt đều tích điện âm. Ví dụ, với oxi :



$$O(k) + e^- \rightleftharpoons O^-(k) \qquad A_1 = -141\ kJ.mol^{-1}$$

$$O^-(k) + e^- \rightleftharpoons O^{2-}(k) \qquad A_2 = +851\ kJ.mol^{-1}$$

$$O(k) + 2e^- \rightleftharpoons O^{2-}(k) \qquad A = A_1 + A_2 = +710\ kJ.mol^{-1}$$

Do đó sự **tạo thành ion oxit** O^{2-} từ nguyên tử oxi ở thể khí O(k) là **quá trình thu nhiệt**.

Sự biến thiên của A_1 trong Bảng tuần hoàn khó giải thích hơn sự biến thiên của E_{i1}. Ta chỉ giới hạn ở một vài điểm.

■ Ở *hình* 10, có một vài giá trị dương vì chúng liên quan tới những nguyên tố đã bão hòa hoàn toàn lớp electron (cột **18**, khí quý) hoặc phân lớp (cột **2**, kim loại kiềm thổ) : khi đó electron phụ phải được đặt ở mức năng lượng cao hơn, do đó ion tạo thành là rất không bền.

■ Đối với những nguyên tố khối *p* (cột từ **13** tới **17**) : giá trị tuyệt đối của A_1 hầu như tăng trong mỗi chu kỳ, đạt cực đại đối với halogen. Hiện tượng này là do sự giảm năng lượng *np* khi đi từ trái sang phải của Bảng tuần hoàn.

■ Một bất thường, dễ nhận thấy đối với nitơ, xuất hiện có hệ thống giữa cột **14** và **15**. Nguồn gốc của hiện tượng này tương tự hiện tượng nhiễu loạn về năng lượng E_{i1} giữa cột **15** và **16** (dễ làm bền ion C^-, có phân lớp 2*p* mới đầy một nửa (spin S = 3/2), hơn ion N^-, có một cặp electron và 2 electron độc thân S = 1).

■ Sự biến thiên năng lượng gắn kết trong một cột cho thấy rằng nó có cực đại ở chu kỳ thứ ba ($-350\ kJ.mol^{-1}$ với Cl ; $-201\ kJ.mol^{-1}$ với S). **Đây là bằng chứng về có hai hiệu ứng đối kháng : từ dưới lên, độ bền của mức *np* tăng làm tăng cường xu hướng nhận electron ; trái lại, electron này ngày càng gần những electron khác vì thể tích nguyên tử giảm đi, do đó nó có xu hướng bị đẩy mạnh hơn.**

▶ **Để luyện tập : BT 3, 9 và 10.**

3.1.3. Độ âm điện

Phản ứng hóa học thường là do sự trao đổi electron. Hơn nữa, đây là cách duy nhất để một nguyên tử trung hòa có thể tham gia phản ứng. Do đó cần nhanh chóng biết xem nguyên tử này có xu hướng nhận (**tính chất oxi hóa**) hoặc cho (**tính chất khử**) electron.

Là một đại lượng tương đối, độ âm điện χ quyết định khả năng mà nguyên tử B hút về mình đôi electron liên kết nguyên tử B với nguyên tử A khác.

Nhiều phương pháp được nêu ra nhằm hiểu biết tốt hơn khái niệm này trên cơ sở năng lượng liên kết A - B. Những giá trị số được hiệu chỉnh tiếp theo sao cho các độ âm điện có những giá trị có thể so sánh được.

χ_A = thang Allred-Rochow
χ_M = thang Mulliken
χ_P = thang Pauling
số oxi hoá

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H χ_A 2,20 χ_M 2,21 χ_P 2,20 1,-1																	2 He 5,5 [illegible] – 0
2	3 Li 0,97 0,84 0,98 1	4 Be 1,47 1,40 1,57 2											5 B 2,01 1,93 2,04 3	6 C 2,50 2,48 2,55 -4, 2, 3, 4	7 N 3,07 2,33 3,04 -3, 1, 2, 3, 4, 5	8 O 3,50 3,17 3,44 -2, -1	9 F 4,10 3,90 3,98 -1	10 Ne 5,1 – – 0
3	11 Na 1,01 0,74 0,93 1	12 Mg 1,23 1,17 1,31 2											13 Al 1,47 1,64 1,61 1,3	14 Si 1,74 2,25 1,93 -4, 2, 4	15 P 2,06 1,84 2,19 -3, 3, 4, 5	16 S 2,44 2,28 2,58 -2, 2, 3, 4, 6	17 Cl 2,83 2,95 3,16 -1, 1, 3, 5, 7	18 Ar 3,3 – – 0
4	19 K 0,91 0,77 0,82 1	20 Ca 1,04 0,99 1,00 -2, 2, 4	21 Sc 1,20 – 1,36 3	22 Ti 1,32 – 1,54 2, 3, 4	23 V 1,45 – 1,63 2, 3, 4, 5	24 Cr 1,56 – 1,66 2, 3, 4, 6	25 Mn 1,60 – 1,55 2, 3, 4, 6, 7	26 Fe 1,64 – 1,83 2, 3, 4, 6	27 Co – – 1,88 2,3	28 Ni – – 1,91 2,3	29 Cu 1,75 1,36 1,90 1, 2	30 Zn 1,66 1,49 1,65 2	31 Ga 1,82 1,82 1,81 1,3	32 Ge 2,02 2,50 2,01 -4, 2, 4	33 As 2,20 1,59 2,18 -3, 3, 5	34 Se 2,48 2,18 2,55 -2, 2, 4, 6	35 Br 2,74 2,62 2,96 -1, 1, 3, 5, 7	36 Kr [illegible] – 2,91 0,2
5	37 Rb 0,89 0,50 0,82 1	38 Sr 0,99 0,85 0,95 -2, 2, 4	39 Y 1,11 – 1,22 3	40 Zr 1,22 – 1,33 4	41 Nb 1,23 – 1,64 2, 3, 4, 5	42 Mo 1,30 – 2,16 2, 3, 4, 5, 6	43 Tc 1,36 – 1,92 2, 3, 4, 6, 7	44 Ru 1,42 – 2,18 2, 3, 4, 6, 8	45 Rh 1,45 – 2,28 2, 3, 4	46 Pd 1,35 – 2,20 2, 4	47 Ag 1,42 – 1,93 1, 2, 3	48 Cd 1,46 – 1,69 2	49 In 1,49 1,57 1,78 1, 3	50 Sn 1,72 2,44 1,80 -4, 2, 4	51 Sb 1,82 1,46 2,05 -3, 3, 5	52 Te 2,01 2,08 2,10 -2, 4, 6	53 I 2,21 2,52 2,66 -1, 1, 3, 4, 5, 7	54 Xe 2,4 2,60 0, 2, 4, 6
6	55 Cs 0,86 – 0,79 1	56 Ba 0,97 – 0,89 -2, 2, 4	57 La 1,08 – 1,10 3	72 Hf 1,23 – 1,29 4	73 Ta 1,33 – 1,50 5	74 W 1,40 – 2,26 2, 3, 4, 5, 6	75 Re 1,46 – 1,94 -1, 2, 4, 6, 7	76 Os 1,52 – 2,18 2, 3, 4, 6, 8	77 Ir 1,55 – 2,20 2, 3, 4, 6	78 Pt 1,44 – 2,28 2, 4	79 Au 1,42 – 2,54 1, 3	80 Hg 1,44 – 2,00 1, 2	81 Tl 1,44 – 1,62 1, 3	82 Pb 1,55 – 1,87 2, 4	83 Bi 1,67 – 2,02 -3, 3, 5	84 Po 1,76 – 2,0 -2, 2, 4, 6	85 At 1,90 – 2,2 -1, 1, 5, 7	86 Rn – – – 0
7	87 Fr 0,86 – 0,7 1	88 Ra 0,97 – 0,9 2	89 Ac 1,00 – 1,1 3															

H.11. *Độ âm điện và số oxi hóa của các nguyên tố.* χ_A *= thang Allred – Rochow ;* χ_M *= thang Mulliken ;* χ_P *= thang Pauling. (Những) số oxi hóa thường gặp được ghi bằng chữ số đậm.*

3.1.3.1. Thang Mulliken

Độ âm điện $\chi_M(M)$ của nguyên tố M được định nghĩa là trung bình số học của năng lượng ion hóa và ái lực electron :

$$\chi_M(M) = k_1 \frac{E_{i1}(M) + E_{ae1}(M)}{2} \qquad \text{(III.6)}$$

Hệ số chuyển thang k_1 làm cho χ_M là đại lượng không thứ nguyên ; giá trị của k_1 phụ thuộc đơn vị E_{i1} và E_{ae1} ($k_1 = 0,317\ eV^{-1}$ trong thang eV).

3.1.3.2. Thang Allred - Rochow

A. Allred và E. Rochow đã định giá được lực tĩnh điện F_X mà với nó nguyên tử X hút cặp liên kết A - B vì vậy làm phân cực liên kết. Nó tỉ lệ thuận với điện tích hiệu dụng Z^* tác động lên electron ở ngoài cùng của hệ có $(Z + 1)$ electron (Z electron của nguyên tử B và một electron của nguyên tử A để bảo đảm liên kết).

Thang Allred - Rochow thích hợp nhất cho mô tả tính chất vật lý.

Độ âm điện χ_A *tỉ lệ thuận với lực hút của nhân đối với electron ngoài cùng của nguyên tử B có (Z + 1) electron.*

$$\chi_A(B) = 3,59.10^3 \frac{Z^*}{R_C^2} + 0,744$$

trong đó R_C *là bán kính cộng hóa trị, theo pm, của nguyên tử B.*

3.1.3.3. Thang Pauling

L. PAULING biểu thị độ âm điện từ tính chất năng lượng của phân tử hai nguyên tử. Mô hình của ông dựa trên năng lượng phân ly D_{ij}, năng lượng phân ly một phân tử dị nhân AB, ký hiệu là D_{AB}, lớn hơn những năng lượng, ký hiệu là D_{AA} và D_{BB}, của những phân tử đồng nhân A_2 và B_2.

Thang Pauling được các nhà hóa học hay dùng nhất.

Dù theo thang bất kỳ nào, sự biến thiên độ âm điện trong Phân loại tuần hoàn rất tương tự nhau :

Độ âm điện tăng khi đi từ trái sang phải và từ dưới lên trên trong Bảng tuần hoàn.

Flo là nguyên tố có độ âm điện lớn nhất. Cesi có độ âm điện nhỏ nhất.

Tuy chỉ xác định được bằng thực nghiệm, độ âm điện là khái niệm cơ bản của hoá học, đặc biệt để nghiên cứu những hợp chất phân tử (*xem ch.* 4). Ảnh hưởng của nó tới liên kết hóa học và do đó tới cấu trúc tinh thể sẽ được nghiên cứu sau.

Trong thang Pauling, hiệu độ âm điện giữa hai nguyên tố A và B là :

$$\Delta\chi_P = \chi_P(A) - \chi_P(B)$$

Hiệu này phụ thuộc năng lượng phân ly D_{ij} của những phân tử hai nguyên tử tương ứng :

$$|\Delta\chi_P| = 0{,}102\sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA}.D_{BB}}}$$

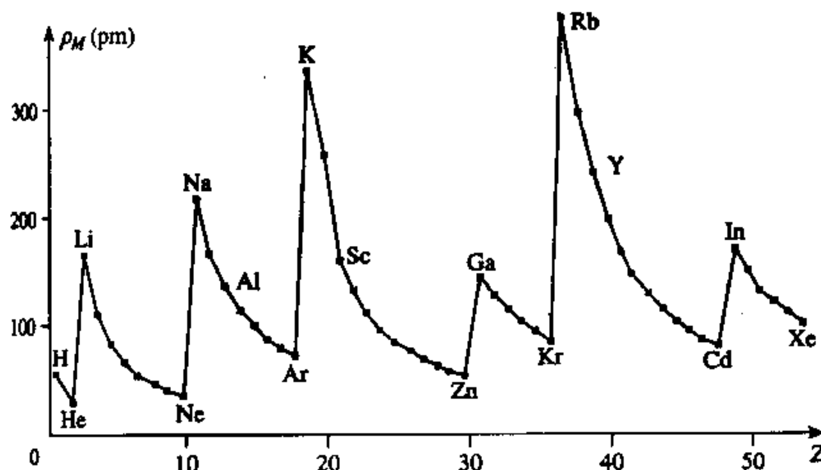
khi D_{ij} tính bằng $kJ.mol^{-1}$.

3.1.4. Bán kính nguyên tử

Như đã nói ở *mục* 5.3.3. *chương* 2, khái niệm *bán kính nguyên tử* là không thực vì bán kính của nguyên tử cô lập là không xác định. Nên dùng khái niệm *bán kính AO hóa trị.*

Bán kính ρ_M của AO ngoài cùng là hàm của điện tích hiệu dụng Z_M^* tác động lên electron ở ngoài cùng của nguyên tử M và là hàm của số lượng tử biểu kiến n_{ext}^* của orbital này (*xem hình* 21, *chương* 2) :

$$\rho_M = \frac{n_{ext}^{*2}}{Z_M^*}.a_0 \quad (a_0 = 52{,}9 \text{ pm})$$



H.12. *Biến thiên của bán kính ρ_M của orbital hóa trị ngoài cùng của nguyên tử M.*

Có thể rút ra ngay ba kết luận, hai kết luận đầu đã nêu ở *mục* 5.3., *chương* 2.

■ Bán kính của AO hóa trị giảm đều đặn trong một chu kỳ ; đó là hệ quả trực tiếp của sự tăng Z^*_M (*xem hình* 19 *chương* 2).

■ Ngược lại, nó tăng khi đi từ trên xuống dưới trong một cột vì n^*_{ext} tăng. Có một sự không liên tục rõ nét khi đi từ một khí quý là nguyên tố cuối cùng của chu kỳ *n* sang kim loại kiềm tiếp sau là nguyên tố đầu của chu kỳ (*n* + 1).

■ Không liên tục thứ hai xuất hiện khi chuyển từ cột **12**, cột cuối khối *d*, sang cột **13**, bắt đầu khối *p*. Ở đây hai yếu tố trên chồng lên nhau : hiệu ứng chắn của một ion *np* mạnh hơn của electron (*n*- 1)*d* (Z^*_{Zn} = 8,15 ; Z^*_{Ga} = 5,00) nên làm giảm mẫu số còn tử số tăng do tăng số lượng tử biểu kiến (n^*_{Zn} = 3,0 ; n^*_{Ga} = 3,7). Từ đó $\rho_{Ga} \gg \rho_{Zn}$.

Bán kính orbital hóa trị giảm khi đi từ trái sang phải và từ dưới lên trên trong Bảng phân loại tuần hoàn.

3.1.5. Bán kính ion

Bán kính ion R_i được định nghĩa là bán kính biểu kiến của nguyên tử M mà đoàn electron của nó đã bị thay đổi. Do đó những quy tắc trên vẫn còn áp dụng được để dự đoán sự biến đổi các bán kính ion trong Bảng tuần hoàn.

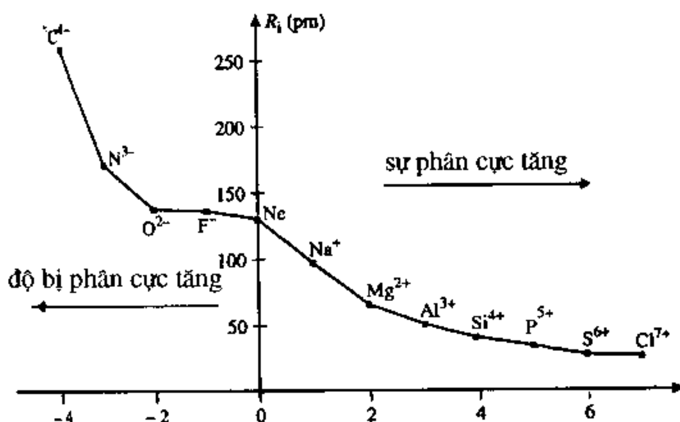
Trong bảng tuần hoàn bán kính ion của cation C^{P+} và / hoặc anion A^{q-} cũng biến đổi như bán kính AO hóa trị tương ứng.

Sự tạo thành một cation một hóa trị C^+ gây ra sự mất một electron hóa trị. Hiệu ứng chắn của một electron ngoại vi bị giảm một số hạng không đổi (0,35 cho một electron *ns* hoặc *np* và 1,00 cho một electron (*n* - 1)*d*). Kết quả là Z* tăng khi chuyển từ nguyên tử M thành ion C^+ : **bán kính ion của ion C^+ nhỏ hơn bán kính của nguyên tử trung hòa tương ứng.**

Sự tạo thành một anion A^- thường có một electron *np* tham gia. Lần này, hiệu ứng chắn tăng 0,35 làm cho điện tích Z* giảm : **bán kính ion của ion A^- lớn hơn bán kính của nguyên tử trung hòa tương ứng.**

Vì vậy, nói chung các **cation** nhỏ hơn các anion. Thường điện tích mạnh, chúng tạo ra ở chung quanh một điện trường mạnh có thể hút về mình những điện tích âm do đó có xu hướng tạo phức. Người ta nói rằng chúng là **tác nhân phân cực** mạnh.

Anion lớn hơn nhiều và thường tích điện yếu hơn nên, ngược lại, chúng dễ bị biến dạng trong điện trường : chúng **có thể bị phân cực.** Sự biến đổi này thể hiện rõ nếu so sánh, theo điện tích, bán kính của những ion đẳng electron của neon (*H*.13).



H.13. *Biến thiên bán kính của những thực thể đẳng electron của neon. Giá trị đối với neon ứng với bán kính Van der Waals của nó.*

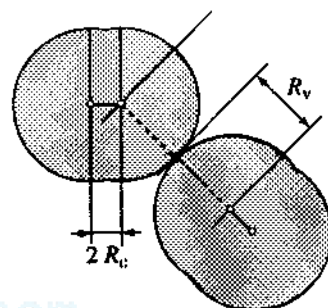
Cation C^{p+} là tác nhân phân cực ; bán kính cation nhỏ hơn bán kính nguyên tử trung hòa và giảm khi điện tích p^+ tăng . Anion A^{q-} có thể bị phân cực ; bán kính anion nhỏ hơn bán kính nguyên tử trung hòa và tăng khi điện tích q^- tăng.

3.1.6. Những bán kính khác

Sẽ thấy rằng khái niệm bán kính nguyên tử phụ thuộc cơ bản vào bản chất của liên kết hóa học mà nó tham gia. Vì vậy ngoài bán kính nguyên tử và bán kính ion người ta còn phân biệt :

■ **Bán kính Van der Waals R_V**, bằng nửa khoảng cách ngắn nhất mà nhân của hai nguyên tử như nhau, nhưng thuộc những phân tử khác nhau, có thể tiến lại gần nhau (khí quý ở trạng thái rắn ; phân tử hai nguyên tử đồng nhân như nhau tiếp xúc khi va chạm) (*Hình* 14).

■ **Bán kính cộng hóa trị R_C**, là bán kính biểu kiến của nguyên tử tham gia liên kết cộng hóa trị đơn giản. R_C là nửa khoảng cách d_C giữa nhân của hai nguyên tử mà mây electron của chúng xâm nhập vào nhau. R_C luôn luôn nhỏ hơn R_V.



H.14. *Bán kính Van der Waals R_V và bán kính cộng hóa trị R_C của phân tử hai nguyên tử.*

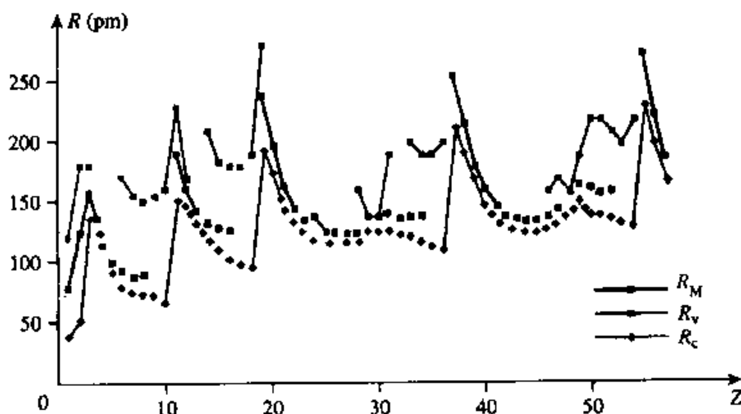
■ **Bán kính kim loại R_M**, bằng nửa khoảng cách cân bằng giữa nhân của hai láng giềng gần nhất của một tinh thể kim loại.

Giống như bán kính AO hóa trị ρ_M và bán kính ion R_i, ba bán kính này giảm từ trái sang phải trong một chu kỳ và có sự không liên tục quan trọng khi chuyển chu kỳ (*Hình* 15).

Bán kính Van der Waals luôn luôn lớn hơn hai bán kính kia : đặc tính này là do tương tác electron làm giảm khoảng cách giữa các nguyên tử.

Đối với một nguyên tố đã cho, không phải luôn luôn có ba bán kính này. Khái niệm bán kính kim loại là vô nghĩa đối với cột 17 và 18 vì halogen và khí quý đều là khí ở nhiệt độ thường. Ngược lại, không thể xác định bán kính cộng hóa trị đối với các nguyên tố chuyển tiếp vì là hợp chất kim loại.

▶ **Để luyện tập : BT4, 5, 6 và 13.**



H.15. *Tính tuần hoàn của bán kính kim loại R_M, bán kính Van der Waals R_v và bán kính cộng hóa trị R_C.*

3.2. Tính chất hóa học

Tính chất hóa học phụ thuộc chủ yếu vào cách tương tác của electron hóa trị và bao hàm sự có mặt nhiều nguyên tử khác nhau.

3.2.1. Tính chất oxi hóa khử (redox)

Chương trình trung học đã cho thấy sự quan trọng của hiện tượng chuyển giao electron giữa hai dạng liên hợp là **chất khử Red**, chất có thể cho một hay nhiều electron, và **chất oxi hóa Ox**, chất có thể nhận một hay nhiều electron. Phương trình chuyển giao là :



$$Ox + ne^- = Red \qquad E^o_{Ox/Red} \qquad \textbf{(III.7)}$$

thế chuẩn $E^o_{Ox/Red}$ của cặp Ox/Red thể hiện năng lượng của quá trình.

Vì phản ứng ion hóa **(III.1)** và phản ứng gắn kết electron **(III.3)** có liên quan với sự chuyển giao electron nên khả năng cho hoặc nhận electron liên quan trực tiếp đến năng lượng ion hóa E_{i1} và năng lượng gắn kết electron A_1, do đó với độ âm điện.

Độ âm điện của nguyên tử càng lớn thì tính oxi hóa của nó càng mạnh. Độ âm điện càng nhỏ thì tính khử càng mạnh.

Như vậy, tính khử rất rõ đối với những nguyên tố của những cột ở phần bên trái của Bảng tuần hoàn (*Hình 16*) và tăng lên khi đi từ trên xuống dưới (liti là một trường hợp bất thường). Tính oxi hóa rất rõ đối với những nguyên tố của cột **16** và **17** nhất là những nguyên tố ở phần trên.

Khi có hai nguyên tử A và B thuộc hai nguyên tố khác nhau thì nguyên tử có độ âm điện lớn hơn sẽ có vai trò chất oxi hóa : nó nhận electron từ nguyên tử độ âm điện nhỏ hơn.

Kết quả là, tùy trường hợp, một nguyên tố có thể có vai trò chất oxi hóa đối với một số nguyên tố (khi đó nó có số oxi hóa âm) hoặc vai trò chất khử đối với những nguyên tố khác (khi đó nó có số oxi dương). Ví dụ, lưu huỳnh có số oxi hóa - II trong ion sunfua S^{2-}, số oxi hóa +VI trong phân tử SF_6 hoặc trong ion sunfat SO_4^{2-}.

Số oxi hóa bền vững của nhiều nguyên tố cho ở *hình 11*.

M là chất khử					
cột 1			cột 2		
M	χ_P	$E^o{}_1$	M	χ_P	$E^o{}_2$
Li	0,98	-3,04	Be	1,57	-1,97
Na	0,93	-2,71	Mg	1,31	-2,36
K	0,82	-2,92	Ca	1,00	-2,84
Rb	0,82	-2,92	Sr	0,95	-2,89
Cs	0,79	-2,92	Ba	0,89	-2,92

M là chất oxi hóa					
cột 16			cột 17		
M	χ_P	$E^o{}_{16}$	M	χ_P	$E^o{}_{17}$
O	3,44	+1,23	F	3,98	+2,87
S	2,58	+0,14	Cl	3,16	+1,36
Se	2,55	-0,40	Br	2,96	+1,07
Te	2,09	-0,69	I	2,66	+0,54
Po	2,0	-1,00	At	2,20	+0,20

H.16. *So sánh độ âm điện Pauling χ_P với tính khử hoặc oxi hóa của nguyên tố trong Bảng tuần hoàn.*

Thế chuẩn (theo V) ứng với các cặp sau :

$$E_1^o = E^o_{M^+/M} \ ; \ E_2^o = E^o_{M^{2+}/M}$$

$$E_{16}^o = E^o_{M_2/H_2M} \ ; \ E_{17}^o = E^o_{M_2/M^-}$$

cuu duong than cong . com

3.2.2. Tính chất axit - bazơ của oxit

Tác dụng của nước với oxit công thức chung là M_2O_n cho thấy rằng tính chất axit hoặc bazơ của oxit phụ thuộc nhiều vào hiệu độ âm điện của hai nguyên tố M và O.

■ Nếu hiệu này lớn thì oxit là hợp chất ion dễ tan trong nước. Ion oxit O^{2-} giải phóng ra là bazơ mạnh , tác dụng với nước cho ion hidroxit OH^- :



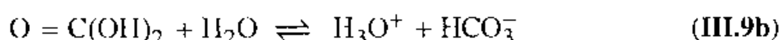
$$H_2O + O^{2-} \rightarrow 2OH^- \qquad \textbf{(III.8)}$$

■ Nếu hiệu này nhỏ thì oxit là hợp chất cộng hóa trị. Sự hòa tan nó trong nước có liên quan tới cơ chế động học phức tạp, có hai phân tử nước tham gia ; có thể coi oxit cộng hóa trị là anhidrit của axit caboxylic.

Như vậy, sự hòa tan cacbon dioxit trong nước gồm giai đoạn đầu là tạo thành axit cacbonic H_2CO_3 và giai đoạn tiếp theo là giải phóng ion hidroni theo phản ứng axit - bazơ :



$$O = C = O + H_2O \rightleftharpoons O = C(OH)_2 \text{ hay } H_2CO_3 \qquad \textbf{(III.9a)}$$



$$O = C(OH)_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \qquad \textbf{(III.9b)}$$

Sự biến thiên tính chất axit - bazơ của các oxit M_2O_{max} tương ứng với trạng thái oxi hóa cực đại của nguyên tố M được cho trong *hình 17*.

tính axit - bazơ của oxit có tính oxi hóa mạnh nhất :

axit mạnh	bazơ yếu
axit yếu	lưỡng tính
Bazơ mạnh	chưa biết

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	103 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac															

Ln	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
An	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

H.17. *Biến thiên tính chất axit – bazơ của oxit* M_2O_{max} .

Oxit của những nguyên tố ở phía trái của bảng tuần hoàn có tính bazơ mạnh. Những nguyên tố ở phía phải tạo thành axit mạnh. Những nguyên tố ở phần trung tâm thường là lưỡng tính.

Tính chất axit - bazơ cũng phụ thuộc số oxi hóa. Vanadi (II) oxit VO tạo thành một bazơ khá mạnh trong nước, vanadi (III) oxit V_2O_3 là lưỡng tính. Hòa tan vanadi (IV) dioxit tạo thành cation vanadyl VO^{2+} có tính axit yếu còn dung dịch của anhidrit vanadic (V) V_2O_5 là axit mạnh.

<u>Chú thích :</u> Tính chất axit – bazơ cũng biến thiên trong một cột.

• *đối với những hidroaxit của halogen HX : liên kết H–X càng yếu khi X càng lớn do đó tính axit tăng khi đi từ HF tới HI :*

$$pK_A(HF) = 3{,}1 \; ; \qquad pK_A(HI) = -9{,}5$$

• *đối với những oxoaxit của halogen HXO : hiệu ứng phân cực hóa giảm khi X càng lớn, do đó tính axit giảm :*

$$pK_A(HClO) = 7{,}3 \; ; \quad pK_A(HIO) = 10{,}6$$

4 Khảo sát một vài họ hóa học

4.1. Phương pháp luận

Đã từ lâu, một trong những mục tiêu của Hóa học vô cơ là tìm hiểu những tính chất hóa lý của mỗi nguyên tố trong Bảng tuần hoàn.

Sự phát triển thường xuyên của kiến thức khoa học làm cho nhiệm vụ này trở nên ngày càng khó khăn. Tính chất sưu tập, và thường là chán ngán, đã gây ra nhiều phê phán nhất là ngày nay việc tiếp xúc với những ngân hàng dữ liệu tin học đã được nhân lên.

Từ đó mục tiêu không còn là biết tất cả mà là tìm hiểu cái xảy ra để tiên đoán định hướng nghiên cứu nhằm đạt mục tiêu nhất định.

Kết quả là đã có sự tiến hóa cơ bản về hướng phân tích so sánh tính chất của các chất hóa học. Điều này đã đóng góp cho sự phát triển, trong ba mươi năm qua, ngành Khoa học Vật liệu, đặc biệt xuất sắc ở nước Pháp. Liên kết những nhà vật lý và những nhà hóa học để kiếm tìm những hợp chất mới, ngành khoa học này nhằm đáp ứng tốt hơn những yêu cầu do sự phát triển của những khoa học khác (vật liệu cho tin học và điện tử học, vật liệu chống ăn mòn trong ngành hàng không cũng như trong khoa học môi trường, v.v...).

Giai đoạn đầu tiên của cách suy nghĩ này là hiểu đặc tính tiến hóa của các tính chất trong lòng Bảng tuần hoàn. Ở đây ta tự giới hạn ở việc trình bày một cái nhìn bao quát bằng cách so sánh các đặc tính chung của các khối hóa học.

Theo nguyên lý xây dựng Bảng tuần hoàn, các cột tập hợp những nguyên tố có cấu hình electron hóa trị tương tự. Electron hóa trị quyết định tính chất hóa học nên những tính chất này là gần nhau đối với các nguyên tố trong cùng một cột, những thành viên của cùng một dòng họ.

4.2. Khối *s*

Khối này hợp thành bởi cột **1** và **2**, gồm những nguyên tố ứng với sự điền đầy orbital *ns*. Ở đây nói tương đối kỹ hơn về hiđro.

4.2.1. Hiđro

Ở trạng thái cơ bản, electron duy nhất của nguyên tử là ở mức 1*s* rất bền vững về mặt năng lượng. Rất khó thay đổi cấu hình electron $1s^1$ do đó độ âm điện của hiđro rất lớn ($\chi_P(H) = 2{,}20$), đứng thứ 10 trong thứ tự giảm χ (trừ các khí quý). Ba hệ quả là :

■ Ion hóa rất khó ($E_{i1} = 1312\,kJ.mol^{-1}$), tạo thành proton H^+ là thực thể trùng với nhân nguyên tử. Vì kích thước của H^+ rất nhỏ (R = 0,001pm) nên ion **H^+ không bao giờ tồn tại ở trạng thái ion cô lập bền vững**.

■ Ngược lại, hiđro có thể nhận một electron ($A_1 = -73\,kJ.mol^{-1}$) tạo thành **ion hiđrua H^-** khi kết hợp với những nguyên tố độ âm điện nhỏ hơn. Đó là trường hợp của hiđrua LiH là chất khử mạnh chức cacbonyl ($>C = O$) trong Hóa học hữu cơ.

■ Hiđro vẫn ở số oxi hóa 0 khi kết hợp với những nguyên tố độ âm điện trung bình như kim loại khối *d*. Nó có thể nhất thời thâm nhập vào trong cấu trúc của kim loại chuyển tiếp tạo thành những **hiđrua xen kẽ** như là palađi hiđrua PdH_2 là chất xốp đối với hiđro, dùng để chứa hiđro ở trạng thái rắn (dùng đihiđro làm propergol, chất đẩy tên lửa, dùng trong công nghệ không gian).

4.2.2. Kim loại kiềm

Mọi nguyên tố ở cột **1**, khác hiđro, có cấu hình [khí quý] ns^1 dễ dàng nhường electron hóa trị duy nhất ; đây là tính chất phân biệt một cách cơ bản kim loại kiềm (M = Li, Na, K, Rb, Cs) với hiđro. Sự mất electron này tạo thành ion dương M^+ có cấu hình đẳng electron với khí quý trước nó.

Kim loại kiềm là những nguyên tố dương điện (*) nhất của Bảng tuần hoàn, tính chất này tăng dần khi đi từ trên xuống dưới. Đó là những kim loại có tính khử mãnh liệt : chúng tạo với nước lạnh những hiđroxit MOH là những bazơ mạnh ($pK_A \geq 14{,}0$ ở $25^\circ C$) và tạo với halogen những muối tan trong nước.

4.2.3. Kim loại kiềm thổ

Tên kiềm thổ được Döbeireiner dùng để gọi các nguyên tố canxi, stronti và bari và sau đó mở rộng, vì thuận tiện cho nói và viết, cho hai nguyên tố đầu của cột là beri và magie. Về tính chất, sự mở rộng này là thỏa đáng đối với magie nhưng là sai lầm đối với beri.

(*) Để làm nổi bật khuynh hướng mà nguyên tố E, độ âm điện $\chi(E) \leq 1{,}8$, có khả năng tạo ra cation hơn là anion, người ta thường dùng khái niệm (độ) dương điện thay cho (độ) âm điện yếu.

Những nguyên tố cột **2** (M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba), có cấu hình ngoài cùng là ns^2. Ngoài beri thường góp hai electron này trong liên kết cộng hóa trị, những nguyên tố khác - giống như kim loại kiềm - có xu hướng ion hóa, mất ngay một lúc hai electron hóa trị để tạo thành cation M^{2+}.

Đặc tính dương điện của chúng, tăng theo với chu kỳ, yếu hơn kim loại kiềm : chúng cũng là những chất khử mạnh, tạo thành với nước những hiđroxit $M(OH)_2$ có tính bazơ yếu hơn ($pK_A \approx 13$). Oxit BeO là lưỡng tính.

4.3. Khối *p*

4.3.1. Đặc tính chung

Khối này hợp bởi 6 họ (cột **13** đến **18**). Trừ các khí quý, những nguyên tố khối này có thể có nhiều trạng thái oxi hóa (*Hình 11*), tuy nhiên mỗi họ được đặc trưng bởi một (hoặc hai) số oxi hóa thông dụng.

Những nguyên tố cột **13** có đặc tính kim loại rõ rệt, chỉ có số oxi hóa +III là bền, trừ trường hợp tali (T*l*).

Những nguyên tố cột **14** chủ yếu tạo thành hợp chất cộng hóa trị thường là tứ giác ; những nguyên tố nhẹ nhất tạo được những chuỗi phân tử dài hoặc ngắn gọi là ankan C_nH_{2n+2} và silan Si_nH_{2n+2} (những boran B_nH_m cũng có những hành vi tương tự).

Những nguyên tố cột **15**, với 5 electron hóa trị, thường tạo thành những hợp chất cộng hóa trị AB_3 để tạo thành cấu trúc khí quý.

Trong ba cột này, những nguyên tố nặng nhất có thể tạo phức chất do tính trơ lớn của cặp $5s^2$, có xu hướng tồn tại ở trạng thái tự do và có hành vi kim loại rõ rệt.

Những chalcogen và halogen (cột **16** và **17**) có xu hướng tạo anion do nhận tương ứng hai và một electron. Những nguyên tố của hai nhóm này là âm điện và oxi hóa, nhất là halogen. Những nguyên tố O và F là nguồn gốc của liên kết hiđro.

4.3.2. Halogen

Cột **17** gồm các halogen (X = F, Cl, Br, I) mà cấu hình hóa trị là $ns^2\ np^5$.

Ở trạng thái đơn chất, chúng có dạng phân tử X_2 rất bền vững (trạng thái khí đối với điflo và điclo, trạng thái lỏng đối với đibrom, trạng thái rắn đối với điiot).

Halogen phản ứng trực tiếp với nhau tạo thành hợp chất nhị tố có công thức XX'_n (n = 1, 3, 5 hoặc 7) trong đó X' có thể tích lớn hơn X.

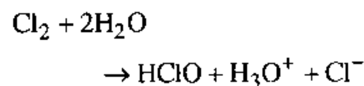
Halogen kết hợp với một nguyên tử hiđro tạo thành hiđro halogenua H*X* thể hiện tính axit ; trong dung dịch nước tính axit càng mạnh khi số thứ tự nguyên tử càng lớn.

Vì âm điện mạnh, chúng dễ dàng nhận một electron tạo thành anion (F^-, Cl^-, Br^-, I^-) đẳng electron với khí quý tiếp theo ; những ion này đặc biệt bền vững. Tính oxi hóa của halogen giảm khi đi từ trên xuống : điflo oxi hóa được các ion X^- khác, điclo oxi hóa được Br^- và I^-.

Trừ flo, các halogen khác phản ứng trong dung dịch nước, trung tính hoặc bazơ, tạo thành những hợp chất oxihalogen (*). Những hợp chất này có số oxi hóa dương mà giá trị phụ thuộc cách điều chế, thể hiện tính oxi hóa mạnh do đó được dùng làm chất tẩy trắng (ion hipoclorit ClO^-), vật liệu cơ bản trong công nghiệp chất nổ (clorat, ví dụ $KClO_3$) hoặc nguồn oxi trong tên lửa không gian (peclorat, ví dụ NH_4ClO_4).

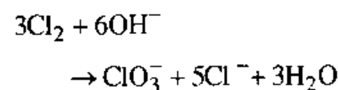
(*) Ví dụ đối với clo :

■ *Khi lạnh :*



$$Cl_2 + 2H_2O \rightarrow HClO + H_3O^+ + Cl^-$$

■ *Khi nóng :*



$$3Cl_2 + 6OH^- \rightarrow ClO_3^- + 5Cl^- + 3H_2O$$

4.3.3. Khí quý

Cột **18** gồm các nguyên tố mà cấu hình hóa trị có dạng ns^2np^6 (trừ He có cấu hình $1s^2$).

Vì lớp hóa trị hoàn toàn đầy, những khí này (He, Ne, Ar , Kr, Xe) có độ bền vững đặc biệt lớn : trong điều kiện chuẩn, chúng là khí một nguyên tử, hầu như trơ hóa học.

Chỉ từ những năm sáu mươi, mới tổng hợp được, trong những điều kiện khó, những hợp chất đầu tiên : lúc đầu của xenon (XeF_4, XeF_6 và XeO_3) tiếp theo là krypton (KrF_4 ...)

4.4. Khối *d*

Nguyên tố chuyển tiếp là nguyên tố hóa học có phân lớp (*n* - 1)*d* không đầy đủ ở trạng thái nguyên tố hoặc ở trạng thái oxi hóa bền vững.

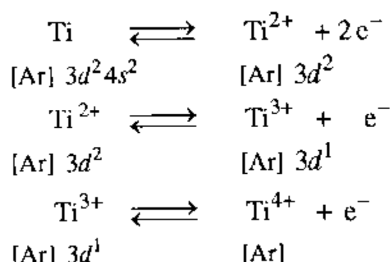
Những orbital *d* là lớp cuối cùng mà các nguyên tố chuyển tiếp điền vào. Electron *d* có vai trò electron ngoại vi, tham gia vào liên kết hóa học.

Electron ngoại vi rất nhạy với môi trường tạo bởi những nguyên tử gần nhất do đó tính chất vật lý và hóa học của nguyên tố chuyển tiếp liên hệ mật thiết với số electron (*n* - 1)*d*.

Sự tồn tại phân mức *d* không đầy đủ tạo cho những nguyên tố này một số tính chất đặc trưng sau :

■ Ở trạng thái đơn chất, chúng là kim loại cứng, bền cơ học, nhiệt độ nóng chảy cao. Đại đa số chúng là dương điện đủ mạnh để có thể là chất khử khi tác dụng với nước và axit vô cơ có anion không oxi hóa như là hiđroaxit HX.

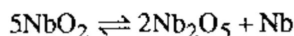
■ Những nguyên tố thuộc dãy chuyển tiếp thứ nhất đặc trưng bởi số oxi hóa bền vững, làm cho ion thường có màu và thuận từ. Ví dụ đối với titan:



$$Ti \rightleftharpoons Ti^{2+} + 2e^-$$
$$[Ar]\ 3d^24s^2 \qquad [Ar]\ 3d^2$$
$$Ti^{2+} \rightleftharpoons Ti^{3+} + e^-$$
$$[Ar]\ 3d^2 \qquad [Ar]\ 3d^1$$
$$Ti^{3+} \rightleftharpoons Ti^{4+} + e^-$$
$$[Ar]\ 3d^1 \qquad [Ar]$$

Theo quy tắc Klechkowski, phân lớp 4*s* được điền đầy trước phân lớp 3*d*. Khi ion hóa, nó cũng bị lấy đi trước tiên và luôn luôn mất hoàn toàn.

Những phân lớp 4*d* và 5*d* kém bền vững hơn phân lớp 3*d* nên những nguyên tố chuyển tiếp thuộc dãy thứ hai và thứ ba hiếm khi có nhiều mức oxi hóa, trái với trường hợp dãy thứ nhất. Vì vậy chúng thường bền vững ở trạng thái oxi hóa cực đại, những mức oxi hóa thấp hơn dễ bị phân hóa :



$$5NbO_2 \rightleftharpoons 2Nb_2O_5 + Nb$$

■ Vì kích thước nhỏ và điện tích lớn chúng có khả năng tạo **thành phức chất**, ở trong dung dịch cũng như ở trạng thái rắn, do kết hợp với các thực thể hóa học khác (với ion như O^{2-}, với phân tử như CO) có cặp electron không liên kết và được gọi là **ligan** (phối tử).

Ví dụ, sắt phản ứng tự nhiên với cacbon monoxit khi lạnh để tạo thành phân tử sắt pentacacbonyl $Fe(CO)_5$. Cũng như vậy, sắt bị oxi hóa bởi hơi nước trong khí quyển tạo thành ion Fe^{2+} ; ion này tồn tại trong dung dịch nước, axit hoặc trung tính dưới dạng ion hexaaqua sắt (II), $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$; và bị kết tủa thành $Fe(OH)_2$ trong môi trường bazơ.

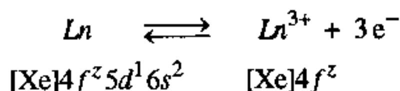
4.5. Khối *f*

Những **nguyên tố chuyển tiếp nội**, xuất hiện khi điền phân lớp (*n* - 2)*f*, hợp thành hai dãy rất xác định :

■ Những **lanthanid** (hoặc **đất hiếm**), ký hiệu chung là *Ln*, ứng với phân lớp 4*f*.

■ Những **actinid**, kí hiệu chung là *An*, ứng với phân lớp 5*f*. Trong số này, những **nguyên tố sau uran**, có số thứ tự nguyên tử Z > 92, (neptuni và các nguyên tố tiếp theo) đều không bền và là nguyên tố phóng xạ nhân tạo, phân biệt với protactini (Z = 91) và uran (Z = 92) là những nguyên tố phóng xạ tự nhiên (phát hạt α, nhân nguyên tử heli ^4He).

Trong hai dãy này, việc điền phân lớp sâu (*n* - 2)*f* được bảo vệ từ bên ngoài bởi những phân lớp (*n* - 1)*s* và (*n* - 1)*p* và đôi khi là (*n* - 1)*d* và *ns*, nên không gây ra thay đổi đáng kể về tính chất hóa học (những tính chất này liên quan với electron ngoại vi) nhưng lại làm thay đổi đáng kể những tính chất vật lý (ví dụ từ tính). Vì vậy số oxi hóa ưu tiên của các lanthanid là +III do sự oxi hóa sau :



$$\underset{[Xe]4f^z5d^16s^2}{Ln} \rightleftharpoons \underset{[Xe]4f^z}{Ln^{3+}} + 3e^-$$

Một số nguyên tố còn có số oxi hóa +II hoặc +IV nếu tạo ra phân lớp *f* hoàn toàn đầy đủ hoặc đầy một nửa với các spin song song (bền hóa do chuyển giao).

▶ **Để luyện tập : BT 7 và 8.**

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ CẤU TRÚC CỦA BẢNG PHÂN LOẠI TUẦN HOÀN

• *Nguyên lý xây dựng*

Sắp xếp các nguyên tố hóa học trong Bảng tuần hoàn gồm những dòng ngang gọi là *chu kỳ* và hàng dọc gọi là *cột*, thể hiện cấu trúc electron cơ bản.

Quy tắc: Các nguyên tố được xếp từ trái sang phải theo chiều tăng của số thứ tự nguyên tử Z.

• *Sự điền vào bảng*

Trong mỗi chu kỳ thứ *n*, luôn luôn bắt đầu từ phân lớp *ns* và kết thúc bằng phân lớp *np*. Khi đạt cấu hình này thì chu kỳ đã hoàn thành, nguyên tố cuối cùng là một khí quý. Cấu hình electron này là cấu hình tim của chu kỳ tiếp theo.

Hệ quả : Các nguyên tố của cùng một chu kỳ *n* có cùng cấu hình tim. Các nguyên tố của cùng một cột có cùng cấu hình electron hóa trị và thuộc cùng một họ.

• *Bảng phân loại tuần hoàn*

Vì lí do thực tiễn, dạng hiện thời gồm 18 cột :

– Cột 1 và 2 hợp thành *khối s* do chiếm orbital *ns*,

– Cột 3 đến cột 12 hợp thành *khối d* do chiếm 5 orbital (*n* - 1)*d*,

– Cột 13 đến cột 18 hợp thành *khối p* do chiếm 3 orbital *np*,

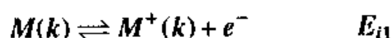
– Khối *f* gồm các nguyên tố chiếm những phân lớp (*n*–2)*f* và được tập hợp lại ở phần dưới của Bảng tuần hoàn (14 cột trên 2 dòng) ở dạng phụ lục.

Mọi nguyên tố hóa học, trừ khối *f* được định vị trong Bảng tuần hoàn bằng cặp (i ; j), chỉ rằng nó thuộc chu kỳ thứ i và cột thứ j.

■ TÍNH CHẤT VẬT LÍ

• *Năng lượng ion hóa thứ nhất* E_{i1}

Đó là năng lượng tối thiểu cần để bứt một electron ra khỏi nguyên tử ở thể khí :



$$M(k) \rightleftharpoons M^{+}(k) + e^{-} \qquad E_{i1}$$

Quy tắc Koopmans : năng lượng ion hóa thứ nhất E_{i1} của nguyên tử là bằng đối của năng lượng của orbital mà electron bị bứt đó đã chiếm.

• *Năng lượng gắn kết electron thứ nhất* A_1

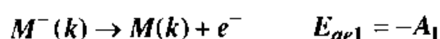
Đó là năng lượng của quá trình đưa một electron phụ vào một nguyên tử ở trạng thái khí :



$$M(k) + e \rightarrow M^{-}(k) \qquad A_1$$

• *Ái lực electron* E_{ae1}

Đó là năng lượng của phản ứng ngược với phản ứng trên :



$$M^{-}(k) \rightarrow M(k) + e^{-} \qquad E_{ae1} = -A_1$$

Theo quy ước, năng lượng gắn kết electron thứ nhất A_1 tương ứng với năng lượng tạo thành một anion M^{-} bằng cách gắn một electron vào một nguyên tử trung hòa ở thể khí. Ái lực electron E_{ae1} là năng lượng cần để oxi hóa một anion M^{-} thành nguyên tử.

• ***Độ âm điện $\chi(M)$***

$\chi(M)$ là một đại lượng tương đối, không thứ nguyên, quyết định khả năng mà nguyên tử M hút về phía mình đôi electron liên kết nó với nguyên tử X khác. Đã có nhiều phương pháp nhằm hiểu biết tốt hơn khái niệm này trên cơ sở năng lượng liên kết M - X.

– Độ âm điện Mulliken $\chi_M(M)$

$$\chi_M(M) = 0,317\frac{E_{i1}(M)+E_{ae1}(M)}{2}$$, trong đó E_{i1} và E_{ae1} tính bằng eV.

– Độ âm điện Allred - Rochow $\chi_A(M)$

$\chi_A(M)$ liên quan với sự phân cực cặp electron ; nó mô tả tốt những tính chất vật lý của phân tử.

– Độ âm điện Pauling $\chi_P(M)$

$\chi_P(M)$ liên quan đến sự phân li những cặp liên kết ; nó mô tả tốt những tính chất hóa học của phân tử.

Độ âm điện tăng khi đi từ trái sang phải và từ dưới lên trên trong Bảng tuần hoàn.

• ***Bán kính nguyên tử***

Bán kính của nguyên tử cô lập là không xác định, chỉ khái niệm bán kính AO hóa trị mới có ý nghĩa vật lý.

Bán kính orbital hóa trị giảm khi đi từ trái sang phải và từ dưới lên trên trong Bảng tuần hoàn.

Bán kính ion của cation C^{p+} và /hoặc anion A^{q-} cũng biến đổi như bán kính AO hóa trị tương ứng.

Cation C^{p^+} là tác nhân phân cực ; bán kính cation nhỏ hơn bán kính nguyên tử trung hòa và giảm khi điện tích p+ tăng. Anion A^{q-} có thể bị phân cực ; bán kính anion lớn hơn bán kính nguyên tử trung hòa và tăng khi điện tích q- tăng.

■ TÍNH CHẤT HÓA HỌC

• ***Tính chất oxi hóa khử (redox)***

Đó là xu hướng mà nguyên tử cho (tính khử) hoặc nhận (tính oxi hóa) electron.

Độ âm điện của nguyên tử càng lớn thì tính oxi hóa của nó càng mạnh. Độ âm điện càng nhỏ thì tính khử càng mạnh.

Tính khử rất rõ và tăng khi đi từ trên xuống dưới trong những cột ở phần bên trái Bảng tuần hoàn. Tính oxi hóa rất rõ đối với những nguyên tố của cột 16 và 17, nhất là những nguyên tố ở phần trên.

• ***Tính chất axit - bazơ***

Đó là xu hướng mà oxit M_2O_n nhận hoặc cho proton, tính chất này phụ thuộc nhiều vào hiệu độ âm điện của hai nguyên tố M và O.

Oxit ion có tính bazơ mạnh ; oxit cộng hóa trị có xu hướng axit.

Hệ quả : Oxit của những nguyên tố ở phía trái của Bảng tuần hoàn có tính bazơ mạnh. Oxit của những nguyên tố ở phía phải tạo thành axit mạnh. Oxit của những nguyên tố ở phần trung tâm thường là lưỡng tính.

Bài tập

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Cấu hình electron và Bảng tuần hoàn

Trả lời câu hỏi, không tham khảo Bảng tuần hoàn.

1) Tìm cấu hình của những nguyên tố sau :

a) Một chalcogen có số Z nhỏ hơn 20.

b) Một halogen ở cùng chu kỳ với kali ($Z = 19$).

2) Sắp xếp theo cấu hình electron những thực thể hóa học sau theo chu kỳ theo khối và theo họ : $_4Be$, $_4Be^{2+}$, $_6C$, $_6C^{2+}$, $_6C^{4+}$, $_8O$, $_9F$, $_9F^-$, $_{11}Na$, $_{11}Na^+$, $_{12}Mg$, $_{15}P$, $_{15}P^{3+}$, $_{15}P^{5+}$, $_{16}S$, $_{16}S^{2+}$, $_{17}Cl$, $_{17}Cl^-$, $_{17}Cl^+$, $_{17}Cl^{3+}$, $_{22}Ti$, $_{22}Ti^{2+}$, $_{22}Ti^{4+}$, $_{23}V$, $_{24}Cr$, $_{24}Cr^{4+}$, $_{26}Fe^{2+}$ và $_{26}Fe^{3+}$.

3) Suy ra số thứ tự nguyên tử và cấu hình của electron của những nguyên tố sau :

a) halogen thứ hai ;

b) kim loại chuyển tiếp d thứ ba ;

c) kim loại kiềm thứ tư ; **d)** khí quý thứ năm.

2 Ion hóa

1) Những nguyên tố thuộc chu kỳ thứ hai và thứ ba, dễ cho ion M^{2+} nhất là ở trong nhóm nào ?

2) Vì sao năng lượng ion hóa thứ nhất của những kim loại chuyển tiếp thuộc chu kỳ thứ tư, có giá trị rất gần nhau ?

3) Xác định , nhờ năng lượng ion hóa E_{i1} (*Hình* 8), những nguyên tố có thể bị ion hóa bởi bức xạ khả kiến có bước sóng trong khoảng 0,4 và 0,7 µm.

4) Xác định năng lượng cần để được ion N^{3+}, theo eV và theo J, biết rằng những năng lượng ion hóa nitơ là $E_{i1} = 14{,}54$eV, $E_{i2} = 24{,}39$eV, $E_{i3} = 47{,}26$eV.

5) Chọn và giải thích thực thể mà năng lượng ion hóa thứ nhất là lớn nhất :

a) B hay C ; **b)** N hay P ; **c)** F hay Na

d) Al hay Al^+ **e)** K^+ hay Ca^+ **f)** N hay O.

3 Gắn kết electron và ái lực electron

1) Giải thích, nhờ cấu trúc electron, vì sao ái lực electron của lưu huỳnh ($Z = 16$) nhỏ hơn của clo ($Z = 17$).

2) Giải thích vì sao năng lượng gắn kết electron của beri ($Z = 4$), của magie ($Z = 12$) và của kẽm ($Z = 30$) là dương hoặc bằng không.

3) Giải thích vì sao, trong cùng một chu kỳ, ái lực electron của những nguyên tố cột **17** luôn luôn lớn hơn của những đồng đẳng của chúng ở cột **13.**

4) Chọn, và giải thích, thực thể mà năng lượng gắn kết electron là nhỏ nhất :

a) O hay F **b)** Cl hay F **c)** F hay Na

d) O hay O^- **e)** Na hay Ne **f)** Na hay Mg.

4 Tính tuần hoàn về tính chất

1) Xếp các thực thể sau theo trật tự tăng dần về :

a) bán kính ion : Li^+, Na^+, Cl^-, K^+, Br^-, I^-.

b) năng lượng ion hóa : $_8O$, $_9F$, $_{10}Ne$, $_{11}Na$, $_{11}Na^+$.

c) độ âm điện : $_9F$, $_{14}Si$, $_{16}S$, $_{17}Cl$, $_{20}Ca$, $_{25}Mn$, $_{88}Ra$.

2) Chọn và giải thích, nguyên tử hay ion lớn nhất :

a) C hay Al **b)** Cl^+ hay Cl^- **c)** O hay O^{2-}

d) Na^+ hay F^- **e)** Na^+ hay Al^{3+} **f)** Cr^{3+} hay Cr^{6+}.

3) Sắp xếp các nguyên tố sau theo bán kính nguyên tử tăng dần, biết năng lượng ion hóa (theo eV) của chúng : $_3Li$: 5,4 ; $_9F$: 17,4 ; $_{10}Ne$: 21,6 ; $_{13}Al$: 6,0 ; $_{16}S$: 10,4 ; $_{22}Ti$: 6,8.

5 Hiểu biết Bảng tuần hoàn

1) Sắp xếp các nguyên tử và ion sau :

a) theo cột Bảng tuần hoàn : $_3Li$, $_8O$, $_{13}Al$, $_{16}S$ $_{17}Cl$, $_{19}K$, $_{53}I$ và $_{55}Cs$;

b) theo bán kính ion tăng dần : $_7N^{3-}$, $_9F^-$, $_{11}Na^+$ $_{13}Al^+$, $_{13}Al^{3+}$, $_{15}P^{3-}$, $_{15}P^{3+}$, $_{15}P^{5+}$, $_{16}S^{2-}$.

c) theo độ âm điện tăng dần : F, Mg, S, Zn, As, Mo, Sn, Ra.

2) Ở dạng hiện thời của Bảng tuần hoàn, chu kỳ thứ *n* chứa các nguyên tố ứng với sự điền các phân lớp *ns*, *np*, $(n-1)d$, $(n-2)f$.

a) Tìm tổng số nguyên tố trong mỗi chu kỳ 2, 4 và 6.

b) Tìm tổng số nguyên tố chuyển tiếp.

c) Atatin thuộc cột **17** và chu kỳ thứ sáu : suy ra số thứ tự nguyên tử.

d) Số thứ tự nguyên tử của Gecmani Ge là 32 ; nó thuộc nhóm nào và chu kỳ nào?

VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC

6 Năng lượng ion hóa thứ nhất

Bán kính nguyên tử ρ và năng lượng ion hóa thứ nhất E_{i1} của nguyên tố chu kỳ thứ hai cho ở bảng sau :

Nguyên tố	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
ρ (pm)	163	109	82	65	55	47	41	36
E_i (eV)	5,4	9,3	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4	21,6

1) Viết cấu hình electron của các nguyên tố này.

2) Giải thích sự biến đổi bán kính ρ.

3) Vẽ đồ thị $E_i = f(Z)$ và giải thích dáng của đồ thị.

7 Trạng thái oxi hóa

1) Các nguyên tố chuyển tiếp 3*d* có mức oxi hóa +II, trừ Cr và Cu. Giải thích.

2) Viết dưới dạng bảng tất cả mức oxi hóa có thể có của những nguyên tố sau : $_{22}Ti$, $_{24}Cr$, $_{26}Fe$, $_{28}Ni$ và $_{30}Zn$.

3) Dùng cấu hình electron cho ở *Hình 5* giải thích vì sao mức oxi hóa thông thường của lanthanid là +III nhưng một số như Eu và Yb có +II và Ce và Tb có +IV.

8* Bảng tuần hoàn và tính tương tự hóa học

Bảng tuần hoàn cho phép dự đoán một số tính chất của nguyên tố.

1) Vì sao kim loại kiềm có ưu thế tạo ion ?

2) Nêu rõ đặc tính quan trọng của halogen ; biện luận sự biến thiên tính chất này trong cột **17**.

3) Nêu lý do tán thành và phản đối việc xếp hidro vào trong cột **1** ? trong cột **17** ?

4) Nêu rõ sự khác nhau chính giữa khối *s* và khối *p* theo quan điểm số oxi hóa.

Biện luận về những số oxi hóa khác nhau có thể có đối với những nguyên tố cột **13** và **17**.

5) Mô tả những đặc tính chính của những nguyên tố chuyển tiếp *d*. Vì sao cột **11** được xếp trong khối *d*, còn cột **12** bị loại ra ?

6) Giải thích, nhờ cấu hình electron, những tính chất giống nhau và những tính chất khác nhau của nitơ và photpho.

9* So sánh hai nguyên tố về ion hóa

Năng lượng ion hóa nối tiếp của natri và magie, tính theo eV, là : 5,1 ; 7,6 ; 15,0 ; 47,3 ; 71,6 ; 80,1 ; 98,9 ; 109,3.

Điền vào bảng sau và giải thích

Nguyên tố	E_{i1}	E_{i2}	E_{i3}	E_{i4}
Na	...	...	...	...
Mg	...	...	...	...

10 Ion hóa nối tiếp của cacbon

Năng lượng ion hóa nối tiếp của cacbon (Z = 6) tương ứng là : 1090 ; 2350 ; 4620 ; 6230 ; 37800 ; 47300 $kJ.mol^{-1}$.

1) Viết cấu hình electron của nguyên tố này.

2) Viết phản ứng tương ứng với mỗi sự ion hóa và cấu hình của những ion tương ứng.

3) Giải thích sự tăng các năng lượng ion hóa nối tiếp.

4) Giải thích vì sao sự biến thiên tương đối từ E_{i2} tới E_{i3} và từ E_{i4} tới E_{i5} là quan trọng nhất.

11* Định giá năng lượng ion hóa natri

Mô hình Slater, mà những hệ số chắn cho ở dưới đây, cho phép định giá năng lượng ứng với mỗi orbital. Sự khái quát hóa cho phép định giá năng lượng tổng cộng của hệ nhiều electron.

Electron được xét	Những electron chắn			
	$1s$	$2s, 2p$	$3s, 3p$	$3d$
$1s$	0.30	0.00	0.00	0.00
$2s, 2p$	0.85	0.35	0.00	0.00
$3s, 3p$	1.00	0.85	0.35	0.00

1) Định giá, nhờ mô hình này, thế năng electron toàn phần ứng với nguyên tử natri, rồi với ion Na^+ và Na^{2+}.

2) Từ đó suy ra năng lượng ion hóa thứ nhất E_{i1} và năng lượng ion hóa thứ hai E_{i2} của natri. Kết luận.

12 Trạng thái oxi hóa bền của nguyên tử

Năng lượng ion hóa nối tiếp E_{ij} cần để bứt từng electron của n electron của nguyên tử của nguyên tố E cho ở bảng sau :

Năng lượng ($\times 10^{18} J$)	1.31	2.62	5.37	7.23	26.7	32.8	39.5
Electron bị bứt ra	1^{er}	2^e	3^e	4^e	5^e	6^e	7^e
Năng lượng ($\times 10^{18} J$)	48.6	56.2	64.3	76.3	83.9	391	428
Electron bị bứt ra	8^e	9^e	10^e	11^e	12^e	13^e	14^e

1) Nêu rõ ý nghĩa vật lý của E_{ij}.

2) Tính năng lượng ion hóa theo đơn vị điện tích $E_{im} = E_{ij} / p$, trong đó E_{ij} tính theo eV và p là điện tích hình thức của ion tạo thành.

3) Vẽ đường cong $pE_{im} = -\lg E_{im} = f(p)$.

4) Giải thích đường cong bằng cách xem E_{im} như số đo lực hút Coulomb tác động bởi nhân ; từ đó suy ra cấu hình của nguyên tố E.

5) Giải thích tính bền cao của cấu hình ion E^{4+}.

13 Độ âm điện Pauling

Trong mô hình Pauling, hiệu độ âm điện của hai nguyên tố A và B, $\Delta\chi_P = \chi_P(A) - \chi_P(B)$, phụ thuộc năng lượng phân ly D_{ij} (theo $kJ.mol^{-1}$) của những phân tử hai nguyên tử tương ứng :

$$\Delta\chi_P = 0,102\sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA}.D_{BB}}}$$

1) Tính độ âm điện Pauling của các halogen nhờ bảng sau, giả sử rằng $\chi_P(H) = 2,20$

Phân tử	H_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	HF	HCl	HBr	HI
D_{ij} ($kJ.mol^{-1}$)	436	159	243	193	151	570	432	366	298

Phân tử XX'	ClF	BrF	IF	BrCl	ICl	IBr
D_{ij} ($kJ.mol^{-1}$)	251	250	271	218	211	180

2) Từ kết quả trên suy ra, hiệu độ âm điện của từng đôi halogen.

3) So sánh kết quả câu 2) với giá trị tính trực tiếp từ năng lượng phân ly D_{ij} của những phân tử dị nhân XX'.

14 Quan hệ giữa các thang độ âm điện

Allred và Rochow đã chứng tỏ rằng độ âm điện của nguyên tử tỉ lệ thuận với điện tích hiệu dụng Z^* tác động lên một electron thêm vào đoàn electron của nguyên tử và ở orbital của nhóm Slater ngoài cùng, và tỉ lệ nghịch với bình phương khoảng cách d tới nhân.

Nguyên tố	Z	χ_P	d (pm)
Li	3	0.98	134
Be	4	1.57	125
B	5	2.04	?
C	6	2.55	77
N	7	3.04	75
O	8	3.44	?
F	9	3.98	71
Na	11	0.93	154
Mg	12	1.31	145
Al	13	1.61	130
Si	14	1.93	118
P	15	2.19	?
S	16	2.58	102
Cl	17	3.16	99

1) Tính theo các hằng Slater ở bài tập **11**, điện tích Z^* tác động lên electron này đối với các nguyên tố Li, Be, C, N, F, Al, Si, S và Cl.

2) Tính biểu thức $E = Z^{*}.d^{-2}$ đối với các nguyên tố này.

3) Độ âm điện Pauling χ_P có liên quan với biểu thức E tương ứng.

a) Vẽ theo dữ liệu của bảng trên và những kết quả của câu 2), đường cong $\chi_P = f(E)$.

b) Từ đó suy ra hệ thức kinh nghiệm giữa các đại lượng χ_P, Z* và *d*.

4) Xác định giá trị của *d* đối với các nguyên tố B, O và P.

15** Một chút tưởng tượng ...

Hóa học là một khoa học đang tiến hóa. Không thể nói rằng điều không thể có hôm nay không trở thành đạt được ngày mai...

1) Lý thuyết lượng tử dự đoán rằng sự tồn tại những orbital *ng* tương ứng với số lượng tử phụ $l = 4$.

a) Nêu rõ số electron mà mức *ng* có thể có.

b) Dự đoán, theo quy tắc Klechkowski, sau mức nào thì điền tới phân lớp *ng*.

c) Từ đó suy ra số thứ tự nguyên tử của nguyên tố *ng* thỏa mãn đầy đủ quy tắc Klechkowski.

2) Có thể chờ đón một sự đảo lộn khoa học sâu sắc, khi có thể chứng minh rằng spin của electron không chỉ có hai giá trị như đã chấp nhận hiện nay mà là ba, làm cho mỗi orbital có thể tiếp nhận ba electron.

a) Với giả thuyết đó, viết cấu hình electron của 12 nguyên tố đầu tiên của Bảng tuần hoàn tương lai.

b) Số cột của Bảng này là bao nhiêu ?

c) Viết cấu hình electron hóa trị của những nguyên tố có độ bền vững cực đại.

d) Nhận dạng nguyên tố đầu tiên của chu kỳ thứ ba, nguyên tố chuyển tiếp đầu tiên và nguyên tố đầu tiên của *dãy lanthanid*.

KIẾN TRÚC PHÂN TỬ

4

Mục tiêu

■ Phát triển và thảo luận những quan niệm của Lewis về liên kết cộng hóa trị có những cặp electron *s* hoặc *p* tham gia: quy tắc bát tử (tám điện tử).

■ Mở rộng mô hình này cho các electron *d*: quy tắc thập bát tử (mười tám điện tử).

■ Biết lập cấu trúc Lewis của các phân tử và suy ra đặc tính định vị hay không định vị, phân cực hay không phân cực của một liên kết.

■ Mô tả nguyên tắc của mô hình đẩy các cặp electron hóa trị.

■ Dự đoán cấu trúc hình học của các hợp chất đa nguyên tử và tính phân cực của chúng.

Điều cần biết trước

■ Các khái niệm về phân tử và liên kết cộng hóa trị (chương trình trung học).

■ Nhập môn về mô hìnhVSEPR (chương trình trung học).

■ Cấu trúc electron nguyên tử (xem các chương 1 và 2).

Mở đầu

Những tập hợp đa nguyên tử được tạo ra do sự cân bằng giữa những yếu tố khác nhau: số và kích thước nguyên tử (hay ion) tạo ra thực thể cơ bản, những liên kết hóa học kết hợp chúng với nhau.

Cách giải thích đầu tiên về liên kết hóa học trong các hợp chất phân tử là do Lewis đưa ra qua ***mô hình liên kết cộng hóa trị*** *và* ***quy tắc bát tử*** *(octet).*

Những nền tảng của mô hình này sẽ được phát triển và phân tích, cả về những gì mà nó đã đạt được cũng như những giới hạn sử dụng.

Quan niệm về sự ***đẩy các cặp electron của lớp hóa trị*** *theo mô hình VSEPR của R.J.GILLESPIE là một phương pháp hiệu quả để hiểu cấu trúc các phân tử.*

1 Từ nguyên tử đến những tổ chức đa nguyên tử

Trong tự nhiên, các nguyên tử được gặp chủ yếu là dưới dạng kết hợp ít nhiều phức tạp, rất hiếm khi ở dạng cô lập (khí một nguyên tử).

Các nguyên tố hóa học có xu hướng tập hợp lại với nhau để tạo ra các **hợp chất** gồm một số xác định các nguyên tử và số đó, về nguyên tắc, được thể hiện trong công thức hóa học. Nhưng chỉ riêng công thức hóa học thì không đủ để giải thích sự tồn tại của những phân tử tạo nên từ một vài nguyên tử cũng như những đại phân tử chứa hàng nghìn nguyên tử hoặc là thậm chí các tinh thể tạo ra từ tập hợp hàng tỷ nguyên tử hay ion.

Sự chuyển tự phát từ trạng thái nguyên tử có đến trạng thái hợp chất hay không là do định luật tổng quát về sự tiến triển nhiệt động học của hệ: **mọi hệ tiến triển tự phát về phía trạng thái cực tiểu hóa năng lượng tổng cộng của nó.** Định luật này sẽ được nghiên cứu kỹ hơn ở năm thứ hai.

Những kết hợp tạo bởi một số xác định nguyên tử đều tương ứng với sự giảm năng lượng so với hệ gồm cùng một số nguyên tử như vậy nhưng ở trạng thái cô lập. Những nguyên tử cô lập này chỉ sử dụng những **tương tác nội nguyên tử** đã xét ở chương 2. Vì vậy vai trò quyết định sự cố kết của các tổ chức nguyên tử là những **tương tác giữa những nguyên tử.**

Tương tác giữa những nguyên tử thường có tầm quan trọng lớn nhưng đôi khi tỏ ra không tồn tại. Ví dụ các khí quý (nguyên tố tương đối trơ) là đơn nguyên tử và rất hiếm khi tham gia hợp chất. Khả năng phản ứng rất yếu này là dấu hiệu của độ bền lớn mà cấu trúc electron của chúng tạo nên.

Ở trạng thái hoàn toàn cô lập, ví dụ một khí được giả thiết là lý tưởng, các thực thể nhỏ nhất của vật chất mà ta có thể thấy là những phân tử không tương tác với nhau. Không gian ở đó có những **tương tác nội phân tử** chỉ ở trong phạm vi phân tử. Trong phép gần đúng bậc nhất, những tương tác này chỉ phụ thuộc vào những đặc tính của những nguyên tử, đặc biệt là cấu trúc electron của chúng.

Phân tử là tập hợp những nguyên tử nối với nhau bằng những liên kết hóa học. Chúng là kết quả của phản ứng mà giai đoạn đầu là sự tiếp xúc các nguyên tử. Trong những điều kiện này những electron ngoài cùng, tức là **electron hóa trị**, sẽ tạo ra liên kết. Các electron tim bị hạt nhân hút rất mạnh nên không thể góp phần tạo ra liên kết hóa học.

Kết quả là sự khảo sát tương đối đơn giản theo mô hình Lewis (*xem* §3.1) và mô hình Gillespie (xem §4.2) thường cho phép dự đoán cấu trúc của các phân tử. Những đặc tính chung của liên kết cho phép so sánh một số tính chất phân tử của hợp chất, đẳng cấu trúc hoặc không đẳng cấu trúc.

2 Từ liên kết ion đến liên kết cộng hóa trị

Độ bền của cấu hình $ns^2\,np^6$ của các khí quý không phải là ngẫu nhiên. Khái niệm độ âm điện phát triển ở *mục* 3.1.3 *chương* 3 dựa trên khuynh hướng của một nguyên tử cô lập có được cấu trúc của khí quý gần nhất.

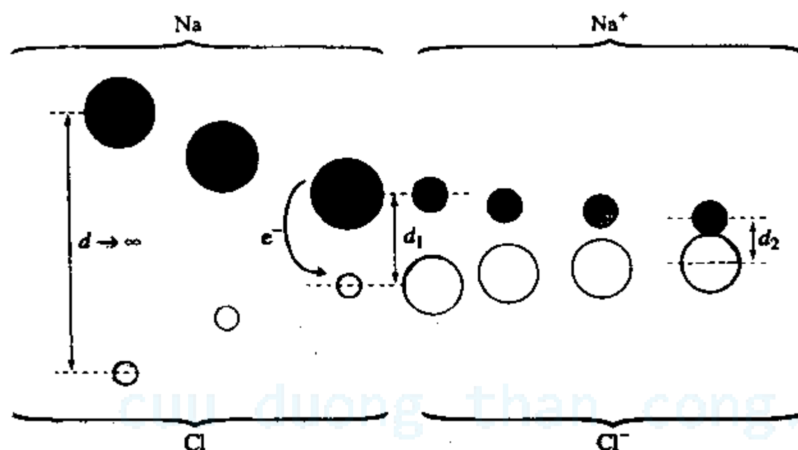
Vì vậy, một nguyên tử rất âm điện, ví dụ như các halogen, có khuynh hướng hút vào nó một electron đến từ một nguyên tử khác. Ngược lại, một nguyên tử có độ âm điện rất nhỏ, ví dụ như kim loại kiềm, thì lại nhường dễ dàng một electron hóa trị của nó cho nguyên tử khác.

2.1. Liên kết ion

Sự kết hợp một nguyên tử kim loại kiềm M và một nguyên tử halogen X sẽ phải tự xảy ra bằng việc chuyển giao electron để tạo ra một cặp ion $M^+ + X^-$.

Ta mô tả quá trình tiến lại gần nhau của một nguyên tử natri, kim loại dương điện mạnh(*), và một nguyên tử clo, cả hai ban đầu đều ở trạng thái khí ở cách xa nhau vô cùng (*hình* 1).

(*) *Để làm nổi bật khuynh hướng mà nguyên tố E, độ âm điện $\chi(E) \leq 1{,}8$, có khả năng tạo ra cation hơn là anion, người ta thường dùng khái niệm (độ) dương điện thay cho (độ) âm điện yếu.*

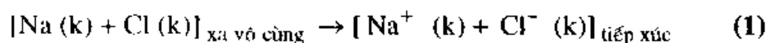


◀ **H1.** *Biến đổi bản chất của các chất hóa học theo khoảng cách d giữa các hạt nhân.*
Nguyên tử và ion thường được coi như những hình cầu có bán kính tỷ lệ với kích thước thực của chúng.

Ở một khoảng cách xác định d_1, nguyên tử natri (bán kính nguyên tử $R(\text{Na}) = 217$ pm) mất một electron và trở thành cation Na^+ (bán kính $R(Na^+) = 97$pm); nguyên tử clo (có $R(\text{Cl}) = 78$ pm) đồng thời thành anion Cl^- ($R(Cl^-) = 181$ pm).

Hai ion này hút nhau theo lực Coulomb. Chúng sẽ tiếp xúc nhau ở khoảng cách d_2 tương ứng với tổng hai bán kính của chúng: $d_2 = 278$ pm.

Quá trình:



$$[\text{Na (k)} + \text{Cl (k)}]_{\text{xa vô cùng}} \rightarrow [\text{Na}^+\ \text{(k)} + \text{Cl}^-\ \text{(k)}]_{\text{tiếp xúc}} \qquad (1)$$

kèm theo một năng lượng E. Nguyên lý thứ nhất nhiệt động học (*chương* 7) chứng minh rằng năng lượng này, tính cho mỗi mol nguyên tử của mỗi chất và trong sự gần đúng bậc nhất, là tổng của ba số hạng.

■ Số hạng thứ nhất là năng lượng ion hóa thứ nhất E_{i1} của natri:



$$Na(k) \rightarrow Na^{+}(k) + e^{-} \qquad E_{i1} = +496\ kJ\ .\ mol^{-1}.$$

■ Số hạng thứ hai tương ứng với năng lượng gắn kết electron A của nguyên tử clo:



$$Cl(k) + e^{-} \rightarrow Cl^{-}(k) \qquad A = -350\ kJ\ .\ mol^{-1}$$

■ Số hạng thứ ba biểu thị thế năng Coulomb của hệ do tương tác giữa các ion coi như những hình cầu tiếp xúc:

$$E_p = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} . \frac{z_1 z_2 . e^2}{d} . N_A$$

E_p là âm vì tích $z_1 . z_2$ của các điện tích các ion là -1 và có giá trị tuyệt đối càng lớn khi d giảm; E_p do đó là cực tiểu khi $d_1 = d_2$:

$$E_p = \frac{1}{4\pi . 8{,}85 . 10^{-12}} . \frac{(+1).(-1).(1{,}60 . 10^{-19})^2}{278 . 10^{-12}} . 6{,}02 . 10^{23}$$

$$= -4{,}99\ .\ 10^5\ J . mol^{-1}$$

Với những giá trị của E_{i1} và A ở trên, nó sẽ là:

$$E = E_{i1} + A + E_p = 496 - 350 - 499 = -353\ kJ\ .\ mol^{-1}$$

Năng lượng tổng cộng của cặp ion (Na^+ , Cl^-) rõ ràng là rất nhỏ hơn của cặp nguyên tử (Na, Cl), do đó sự hình thành cặp ion khí là rất dễ xảy ra. Những tính toán phức tạp hơn chỉ ra rằng ý tưởng kết hợp các ion dương và âm cũng thực hiện ở trạng thái rắn. Liên kết natri-clo thể hiện những **tương tác ion**.

Tuy nhiên, sự mở rộng phương pháp trên cho những nguyên tố khác cho thấy kết luận ta vừa có được chỉ thoả mãn khi hiệu độ âm điện là lớn ($\Delta\chi = \chi(X) - \chi(M)$ phải lớn hơn khoảng 1,6).Trong bảng tuần hoàn tình huống này chỉ xảy ra khi M thuộc khối s và X là một phi kim nằm ở khối p phía trên về bên phải bảng.

Ngược lại, những tính toán dẫn đến kết quả không chấp nhận được khi hai nguyên tố tham gia tương tác đều thuộc các khối s, d và / hay f, hoặc đều chỉ thuộc khối p.

2.2. Liên kết kim loại

Khi hệ chỉ chứa các nguyên tử thuộc khối s, d và / hay f (chúng có cùng bản chất, ví dụ như niken, hoặc bản chất khác nhau ví dụ hợp kim đồng - vàng có thành phần là Au_3Cu), các tương tác Coulomb vẫn còn nhưng được mô tả bằng một mô hình khác.

Thực vậy mọi nguyên tố trên đều có tính dương điện rõ rệt: rất mạnh ở khối s (độ âm điện Pauling $\chi(M)$ của các nguyên tố này nhỏ hơn 1,0), yếu nhất là ở khối các nguyên tố chuyển tiếp ($\chi(M)$ thay đổi trong khoảng từ 1,2 đến 1,8). Vì vậy chúng có khuynh hướng nhường bớt electron hóa trị để trở thành cation.

Các electron đó không được chất nào sẵn sàng tiếp nhận tương tự như clo trong trường hợp NaCl. Chúng tạo nên một tập hợp điện tích âm, đôi khi gọi là **khí điện tử**, tự do di chuyển xung quanh các hạt nhân mang điện tích dương, bảo đảm việc cố kết mạng tinh thể. Liên kết đó được gọi là liên kết kim loại.

2.3. Liên kết cộng hóa trị

Các nguyên tố thuộc khối *p* nói chung có tính âm điện rõ rệt. Chúng có khuynh hướng nhận một (hay nhiều) electron để có cấu hình bền như của khí quý tiếp theo trong bảng tuần hoàn. Nhưng lấy electron ở đâu?

Các nguyên tố *p*, kể cả hiđro (xem *chương* 3 §4.2.1), có độ âm điện gần nhau, do đó liên kết kiểu ion giữa một cation và một anion là không thể có. Đó là trường hợp của liên kết ví dụ như giữa photpho và clo ($\chi(P) = 2{,}19$, $\chi(Cl) = 3{,}16$) hoặc liên kết photpho-hiđro ($\chi(H) = 2{,}20$). Việc tồn tại những hợp chất như PCl_3 và PCl_5 hoặc PH_3 chỉ có thể giải thích rằng có một kiểu tương tác khác với hai loại trên, gọi là **liên kết cộng hóa trị**. Ta nghiên cứu nó ở mục tiếp theo.

▶ **Để tập luyện: BT.1.**

3 Liên kết cộng hóa trị

3.1. Mô hình Lewis

Cách giải thích đầu tiên về liên kết hóa học trong các hợp chất phân tử là do G.LEWIS đưa ra vào năm 1916. Trước khi cơ học lượng tử cho ta cách giải thích lý thuyết một cách thỏa đáng về vấn đề tương tác giữa các nguyên tử gần nhau, Lewis đã hình dung khái niệm liên kết cộng hóa trị như là sự dùng chung một hay nhiều đôi electron hóa trị giữa hai nguyên tử.

Mặc dù không tìm ra được cách giải thích chính xác sự tồn tại của những đôi điện tử như vậy (phải chờ tới khi Pauli tìm ra nguyên lý loại trừ thì mới hiểu được lý do của sự kết hợp hai electron của hai nguyên tử trong liên kết cộng hóa trị), Lewis đã nhận thấy bằng trực giác rằng vai trò của đôi electron là hút các hạt nhân về phía nó do đó làm các hạt nhân lại gần nhau.

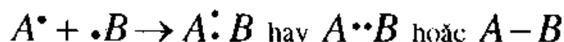
3.1.1 Sơ đồ cộng hóa trị

Biểu diễn Lewis về cấu hình electron hóa trị của một nguyên tử (*hình* 17, *chương* 2) chứng tỏ rằng số orbital bị chiếm phụ thuộc vào số electron hóa trị. Mọi orbital bị chiếm đều hoặc chứa một đôi electron, hoặc một electron độc thân.

Thực vậy, sự tạo thành một cặp electron giữa hai nguyên tử *A* và *B* có thể theo hai kiểu kết hợp khác nhau :

3.1.1.1. Cộng hóa trị thực thụ

Có hai nguyên tử *A* và *B*, mỗi nguyên tử đưa một electron (trên sơ đồ biểu thị bằng một dấu chấm) tham gia vào liên kết hóa học (trên sơ đồ hoặc biểu thị bằng hai dấu chấm, hoặc thường bằng một dấu gạch ngang):

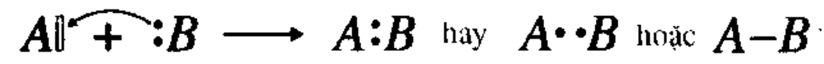


$$A^{\bullet} + {\bullet}B \rightarrow A\!:\!B \text{ hay } A{\bullet\bullet}B \text{ hoặc } A-B$$

Liên kết $A - B$ là **liên kết cộng hóa trị.**

3.1.1.2. Cộng hóa trị phối trí

Một trong các nguyên tử là **chất cho**, ví dụ B, cung cấp một đôi electron của nó để tạo ra liên kết; nguyên tử khác là **chất nhận**, ví dụ A, đưa một trong các orbital hóa trị tự do (trống rỗng) ra để tạo liên kết với B (Trong sơ đồ biểu thị bằng ô chữ nhật rỗng):



Kiểu tương tác này trước đây được gọi là **liên kết cho nhận** và ngày nay ta gọi là **liên kết phối trí**.

Khi kết hợp như vậy giữa chất nhận A và chất cho B, tương tác hóa học luôn được thực hiện qua trung gian là đôi electron do một nguyên tử cung cấp. Theo quy ước, tương tác này được biểu thị bằng một mũi tên cong. Khái niệm này rất quan trọng khi giải thích cơ chế của phản ứng hóa học.

Trong liên kết cộng hóa trị, những đôi electron kết hợp hai nguyên tử được tạo ra bằng cách dùng chung các electron hóa trị, và chúng có thể là từ hai hay chỉ từ một nguyên tử.

Trong hai kiểu liên kết này, khi mà liên kết $A - B$ được hình thành, ta không thể tìm lại được nguồn gốc của các electron trong cặp electron góp chung (nguyên lý không phân biệt được).

3.1.2. Nguyên lý Lewis

Số liên kết cộng hóa trị có khả năng tạo ra được bởi một nguyên tử phụ thuộc không những vào số electron độc thân mà nó có (khả năng tạo ra các liên kết cộng hóa trị cổ điển), mà còn vào số đôi electron riêng và các orbital trống (khả năng tạo ra các liên kết phối trí).

3.1.2.1. Quy tắc bát tử (octet)

Ta đã thấy rằng, trừ trường hợp heli mà lớp vỏ hóa trị chỉ có một cặp electron $1s^2$, mọi khí quý khác có cấu hình ns^2np^6; tám electron hóa trị của chúng tạo ra bốn cặp electron xung quanh hạt nhân và tập hợp đó gọi là **bát tử**.

Tương tự các hợp chất ion trong đó các nguyên tử có cấu hình electron của khí quý gần nhất, Lewis đã giải thích rằng: trong một phân tử, các nguyên tử góp chung những đôi electron để cùng có được những cấu hình của khí quý. Ông biểu thị khái niệm này bằng **quy tắc bát tử**.

Quy tắc bát tử: **Các nguyên tử của phân tử cùng chia nhau những đôi electron cần thiết để thực hiện bát tử của chúng.**

Một hệ quả của quy tắc này được biểu thị dưới dạng quy tắc $8 - N_v$, cho biết số x liên kết cộng hóa trị mà một nguyên tử có thể tạo ra.

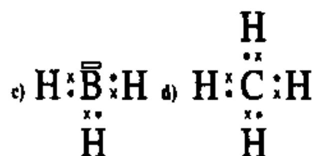
Quy tắc 8 – N_v : Số x liên kết cộng hóa trị mà một nguyên tử có thể tạo ra phụ thuộc trực tiếp vào số electron hóa trị N_v của nó:

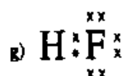
$$x = 8 - N_v \qquad \text{(IV.1)}$$

Hiđro luôn là trường hợp đặc biệt: do cấu trúc electron ($1s^1$), nó có khuynh hướng tự nhiên là đạt được cấu trúc của heli. Mặc dù nó không có khả năng tạo ra nhiều hơn **một liên kết,** ta cho rằng nó thỏa mãn tinh thần của quy tắc bát tử nhưng về từ ngữ thì có sai một chút so với tên bát tử.

Quy tắc bát tử giải thích hoàn hảo **khuynh hướng** của các nguyên tố flo ($N_v = 7$), oxi ($N_v = 6$), nitơ ($N_v = 5$) và cacbon ($N_v = 4$) kết hợp tương ứng với 1, 2, 3, 4 electron tạo ra một số liên kết cộng hóa trị tương ứng. Hợp chất với hiđro của nó tương ứng là hiđro florua HF, nước H_2O, amoniac NH_3 và metan CH_4 (*hình* 2).

Quy tắc bát tử có thiếu sót trong trường hợp các hiđrua của liti, beri và bo. nguyên tử các nguyên tố này đều thiếu electron biểu thị bằng những hình chữ nhật, mỗi chữ nhật thể hiện sự thiếu một cặp electron trong cấu trúc electron của chúng.



h) Cách viết thông thường.




H.2. *Áp dụng quy tắc bát tử trong các hiđrua cộng hóa trị BH_n của chu kỳ 2:* **a)** LiH, **b)** BeH_2, **c)** BH_3, **d)** CH_4, **e)** NH_3, **f)** OH_2, **g)** FH.

Các electron hóa trị xuất phát từ những nguyên tử B biểu diễn bằng các dấu chéo; dấu chấm là electron hóa trị của hiđro. Hai loại electron hóa trị này là hoàn toàn tương đương ngay khi cặp electron hình thành. Vì vậy cách viết thông thường là theo kiểu ở hình **h**).

3.1.2.2. Quy tắc thập bát tử

Quy tắc bát tử được đưa ra khi khái niệm orbital nguyên tử còn chưa ra đời. Nó được áp dụng rộng rãi, phản ánh khá chính xác tính chất các nguyên tố ở ba chu kỳ đầu của bảng tuần hoàn. Tuy nhiên nó không áp dụng được xa hơn nữa khi mà các electron *d* (Lewis không ngờ là có các electron này) tham gia vào liên kết hóa học và phải xét tới chúng như các electron *s* và *p* của nguyên tử đó.

Khuynh hướng riêng của hiđro tạo nên một đôi duy nhất (sau khi đã phát hiện ra các orbital nguyên tử) là cơ sở để phát triển mô hình Lewis về sau. Bởi vì khả năng phản ứng của mọi nguyên tố là dựa cơ bản trên cấu trúc năng lượng bền nhất nên khí quý còn cho ta một lời giải khả dĩ về vấn đề này.

Các đồng đẳng sau của agon (Z = 18) có cùng một cấu hình $(n-1)d^{10}ns^2np^6$ và do đó $N_v = 18$ electron hóa trị. Mở rộng quan niệm của Lewis: đối với các nguyên tố ở sau agon, phải thay thế quy tắc bát tử bằng quy tắc thập bát tử hay hệ quả của nó là quy tắc "$18 - N_v$".

Quy tắc thập bát tử: **Từ chu kỳ thứ tư (Z > 18) mỗi nguyên tố có khuynh hướng tạo nên một số cặp electron hóa trị sao cho lớp hóa trị có 18 electron**

Quy tắc **18 – N_v : Từ chu kỳ thứ tư trở đi, số x liên kết cộng hóa trị mà một nguyên tử có thể tạo ra là:**

$$x = 18 - N_v \qquad \text{(IV.2)}$$

Quy tắc này giải thích số nguyên tử xung quanh một nguyên tử ở trạng thái rắn, ví dụ nguyên tử của nguyên tố ở khối *p* (là một đối với iot, có $N_v = 17$; là 2 đối với telu, có $N_v = 16$). Nó cũng được kiểm chứng một phần khi hình thành những cacbonyl kim loại hoặc các phức chất của các nguyên tố chuyển tiếp khi xét khả năng phản ứng của các chất (Xem §3.2.3). Trong thực tế những trường hợp này là rất ít, do đó phạm vi sử dụng rất hạn chế.

3.1.3. Hệ quả của mô hình Lewis

3.1.3.1. Liên kết đơn và liên kết bội

Ví dụ về những phân tử hai nguyên tử đồng nhân của chu kỳ hai cho phép minh họa sự tồn tại nhiều kiểu liên kết. Từ công thức chung X_2 (X = Li, ..., Ne), các phân tử này được tạo ra từ hai nguyên tử của cùng một nguyên tố và do đó có 2 N_v electron hóa trị để cho mỗi nguyên tử đều tuân theo quy tắc bát tử. Có nhiều trường hợp như vậy.

■ **Trường hợp neon** (*hình* 3a)

Mỗi nguyên tử đã có một bát tử riêng. Vì nó đã ở trạng thái bền nên không kết hợp với nguyên tử khác mà nằm cô lập do đó không tạo ra được phân tử Ne_2. Từ đó có thể khái quát rằng: mọi khí quý đều là những chất đơn nguyên tử.

■ **Trường hợp flo** (*hình* 3b)

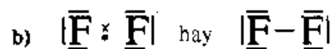
Đây là trường hợp rất đơn giản với N_v = 7 electron hóa trị. Mỗi nguyên tử của diflo có xu hướng "mượn" một electron của nguyên tử lân cận nó để tạo ra một liên kết cộng hóa trị F – F. Cũng như vậy với các đihalogen khác, và với cả đihiđro.

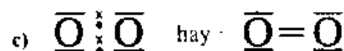
■ **Các trường hợp khác**

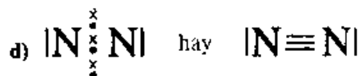
Quy tắc "8 – N_v" chỉ rằng mỗi nguyên tố phải tạo ra với lân cận của nó một số liên kết càng lớn khi mà N_v càng nhỏ. Mô hình Lewis cũng dự đoán sự hình thành một liên kết kép trong trường hợp của đioxi (*hình* 3c), một liên kết ba ở đinitơ (*hình* 3d). Có thể dự kiến là có tồn tại một liên kết bốn giữa đicacbon (*hình* 3e), nhưng mọi nghiên cứu về thực thể này (thu được ở dạng khí do thăng hoa graphit) đã bác bỏ giả thuyết này. Liên kết đơn tạo ra trong phân tử F_2 định hướng dọc theo trục phân tử, thường lấy là trục Oz. Nó được gọi là **liên kết sigma**, kí hiệu là σ trong **lý thuyết orbital phân tử** là lý thuyết hiện đại hơn mô hình Lewis.

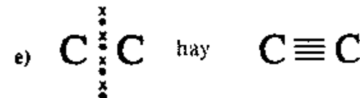
Khi một liên kết bội hình thành thì chỉ có một trong đó là nằm trên trục, kiểu σ, các liên kết khác (1 hoặc 2) được tạo nên trong một hay hai mặt phẳng (xOz và / hoặc yOz tùy trường hợp), chứa trục các nhân nguyên tử. Trong *lý thuyết orbital phân tử*, chúng được gọi là **liên kết pi**, ký hiệu là π.

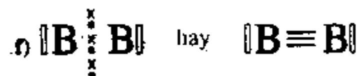












H.3. *Độ bội liên kết trong các phân tử đồng nhân* X_2.

3.1.3.2. Giới hạn của mô hình bát tử

Không thể kiểm chứng quy tắc bát tử đối với phân tử BH_3 (*hình* 2c) và B_2 (*hình* 3f). Mỗi nguyên tử bo (N_v = 3) chỉ có thể mượn ba electron mà lẽ ra nó cần những năm. Khi xét các phân tử này Lewis đã hình dung ra khái niệm **bát tử rút gọn, thể hiện tính thiếu hụt electron** và tiên đoán rằng nó có khuynh hướng đóng vai trò chất nhận (liên kết phối trí) giống như những nguyên tử có vỏ electron chưa bão hòa, tiên đoán này được xác nhận cho BH_3 nhưng không có ở B_2.

Mô hình Lewis đưa ra một cách giải thích tương đương với sự kiện là: Be (N_v = 2) tạo được hai liên kết cộng hóa trị với một số nguyên tố nhưng không có khả năng là chất nhận cặp electron. Ngược lại, mô hình này tiên đoán là có tồn tại phân tử Be_2 (cũng như phân tử B_2) nhưng không được thực nghiệm xác nhận.

Những thiếu sót kiểu đó không phải là cá biệt. Quy tắc bát tử, tuy thao tác rất thuận tiện, tỏ ra là một công cụ không thích ứng để mô tả nhiều sự kiện thực nghiệm khác. Ta nêu ra đây vài ví dụ:

• Có tồn tại pentaclorua photpho PCl_5 với photpho(có $N_v = 5$) kết hợp với clo thành 5 liên kết đơn P – Cl do đó có 10 electron(chứ không phải là 8) chuyển động xung quanh hạt nhân của nó;

• Các tính chất thuận từ đòi hỏi có mặt ít nhất một electron độc thân ở đibo và đioxi; quy tắc bát tử chỉ chấp nhận có electron cặp đôi (*hình* 3c) mà điều này phải thể hiện tính nghịch từ;

• Việc phát hiện ra khả năng phản ứng của các khí quý mà hóa học đã ghi nhận từ những năm 1960. Không có lời giải đáp nhất quán về những vấn đề này chứng tỏ rằng mô hình Lewis không đủ để mô tả toàn cục về liên kết hóa học. Đó là lý do vì sao phải có các lý thuyết khác ra đời.

Tuy nhiên những thiếu sót đó hoàn toàn không có nghĩa rằng mô hình này là vô ích. Ngoài việc là một đóng góp có ý nghĩa lịch sử hiển nhiên trong việc tìm hiểu những hiện tượng khoa học, nhiều kết quả của mô hình này vẫn luôn luôn có tính thời sự: các công thức Lewis, sự phân cực liên kết, dự đoán một số phản ứng, xác định số oxi hóa, v.v... Những điều này sẽ được xét ở các mục 3.3 và 3.4.

3.1.4. Phương diện năng lượng của mô hình Lewis

Vỏ electron của nguyên tử ở trạng thái cơ bản được thiết lập trên cơ sở sự khác nhau về năng lượng giữa hai electron của cùng một lớp n, nhưng có các số lượng tử ℓ khác nhau. Mô hình bát tử không biết được điều này vì được đưa ra ở thời kì mà mô hình Bohr là duy nhất để mô tả các mức năng lượng của nguyên tử (*ch.* 1 §1.3.2).

Vì vậy, bốn electron hóa trị của cacbon ($2s^2 2p^2$) chiếm hai phân lớp khác nhau ($\varepsilon_{2s} < \varepsilon_{2p}$) được Lewis coi như là tương đương. Tính chất đó giúp giải thích dễ dàng sự tạo thành phân tử metan.

Đã có những quan niệm lý thuyết nhằm làm cho hai ý tưởng này phù hợp nhau, quan niệm nổi tiếng nhất là **lý thuyết liên kết hóa trị**, còn gọi là **lý thuyết lai hóa** của W. HEITLER và F. LONDON. Thuyết này dựa trên (gần đúng bậc nhất) ý tưởng là các nguyên tử cacbon trước hết chuyển sang trạng thái kích thích $2s^1 2p^3$, trong đó spin tạo thành tuân theo quy tắc Hund, $S = (4.\ 1/2) = 2$; do đó có tên lai hóa sp^3, sp^2, hay sp, phù hợp với những orbitan nguyên tử của các nguyên tử cacbon tứ diện ở ankan, tam giác ở anken hay benzen, nhị giác ở ankin.

3.2. Các biểu diễn Lewis

Theo ngôn ngữ hình học, **mô tả cấu trúc** của một phân tử bao gồm việc cho biết vị trí của các nguyên tử tạo nên phân tử đó, nguyên tử này so với nguyên tử khác trong không gian. Vì vậy về bản chất, đó là cách biểu diễn trong **không gian ba chiều**.

Biểu diễn (hay **công thức**) **Lewis** là một sơ đồ phẳng, cho thấy các electron liên kết của các nguyên tử khác nhau: đó chính là một cách mô tả **hai chiều** đôi khi được lạm dụng gọi là *cấu trúc Lewis*.

Cách viết Lewis một chất đa nguyên tử nói chung không có vấn đề gì khi nguyên tử trung tâm có những liên kết đơn với các lân cận kề của nó. Ví dụ trường hợp phân tử mêtan CH_4 hay amoniac NH_3 (*hình* 2). Đôi khi nó rất tinh tế khi có những liên kết bội, định vị hay không định vị.

3.2.1. Các chất có liên kết định vị

3.2.1.1. Cách viết công thức Lewis

Ở đây ta giới hạn ở việc mô tả theo bảy điểm, một kỹ thuật đặc biệt đơn giản để viết những biểu diễn Lewis :

① Đếm tổng số electron hóa trị N_e của chất nghiên cứu:

N_e biểu thị tổng N_v các electron hóa trị của mỗi nguyên tử; trường hợp là ion thì phải xét tới điện tích $q = z \cdot e$ ($z < 0$ với anion và $z > 0$ với cation):

$$N_e = (\Sigma N_v) - z \qquad \textbf{(IV.3)}$$

Số đôi electron được phân bố phụ thuộc tính chẵn lẻ của N_e :

$$\frac{N_e}{2} \text{ đôi nếu } N_e \text{ là chẵn ; } \frac{N_e - 1}{2} \text{ đôi nếu } N_e \text{ là lẻ.}$$

② Viết ký hiệu hóa học các nguyên tử sao cho các nguyên tử cuối cùng bao quanh những nguyên tử trung tâm (các nguyên tử hiđro có tính axit thì liên kếtvới những nguyên tử oxi nếu có, hoặc với nguyên tử trung tâm nếu không).

③ Sử dụngđầu tiên các đôi electron để tạo ra các liên kết đơn giữa nguyên tử trung tâm và mỗi nguyên tử xung quanh.

④ Điền bát tử cho mỗi nguyên tử phía ngoài bằng cách thêm số các đôi electron cần thiết (không bao giờ thêm cho hiđro vì nó luôn luôn có hóa trị một).

Trong cách viết này, các halogen kết thúc chỉ tham gia vào một liên kết đơn và do đó có ba đôi không liên kết.

⑤ Đặt tất cả các đôi electron còn lại (và electron độc thân khi N_e là lẻ) lên các nguyên tử trung tâm và kiểm tra xem chúng có tuân theo quy tắc bát tử hay không.

⑥ Dự kiến một hay nhiều liên kết bội nếu không đủ số electron để thỏa mãn quy tắc bát tử của các nguyên tử trung tâm.

⑦ Gán cho mỗi nguyên tử một điện tích hình thức (nội dung này là đối tượng của *mục* 3.2.1.2).

Áp dụng 1

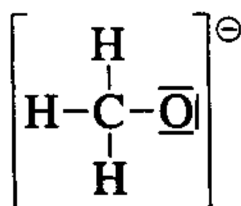
Các công thức hóa học của ion metanolat, axit hypoclorơ và axit photphorơ nói chung được viết là CH_3O^-, HClO, H_3PO_3. *Chất đầu là một bazơ, chất thứ hai là monoaxit và chất cuối là điaxit. Lập các biểu diễn Lewis của chúng.*

■ Ion CH_3O^- gồm ba nguyên tử hiđro ($N_v = 1$), một cacbon ($N_v = 4$) và một oxi ($N_v = 6$). Theo phương trình **(IV.3)**, số electron hóa trị là:

$$N_e = (3.1) + (1.4) + (1.6) - (-1) = 14,$$

tức là 7 đôi.

Tính bazơ của metanolat làm cho nguyên tử oxi không thể liên kết với một nguyên tử hiđro (*điểm* ②). Do đó nguyên tử cacbon phải ở vị trí trung tâm. Sau khi lập bốn liên kết đơn (ba C–H và một C–O), các nguyên tử (trừ oxi) tuân theo quy tắc bát tử. Sự gán ba đôi electron cho nguyên tử oxi cho phép nó tạo thành một bát tử (*điểm* ④) (*hình* 4).



H.4. *Biểu diễn Lewis của ion metanolat* CH_3O^- *khi không định vị điện tích.*

Ta sẽ trở lại sự định vị điện tích âm mà ion metanolat mang, *ở mục* 3.3.1.2. Khi không nói đến điện tích đó, công thức Lewis được viết quy ước ở trong ngoặc với điện tích ở dạng mũ.

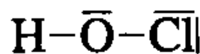
■ Phân tử HClO gồm một nguyên tử hiđro ($N_v = 1$) một clo ($N_v = 7$) và một oxi ($N_v = 6$). Từ đó:

$$N_e = (1.1) + (1.7) + (1.6) = 14, \text{ tức 7 đôi}$$

Theo điểm ②, tính axit của phân tử chỉ rằng nguyên tử H liên kết trực tiếp với nguyên tử O do đó nguyên tử O là nguyên tử trung tâm của phân tử.

Cần có hai liên kết đơn (O–H và O–Cl) sao cho có 5 đôi còn chưa dùng.

Clo đặt ở vị trí cuối cần ba đôi electron để có vỏ bát tử (*điểm* ④). Hai đôi còn lại chưa dùng là để phân cho nguyên tử O. Mọi nguyên tử của phân tử HOCl đều tuân theo quy tắc bát tử (*hình* 5).



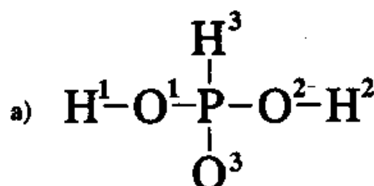
H.5. *Biểu diễn Lewis của axit* HClO.

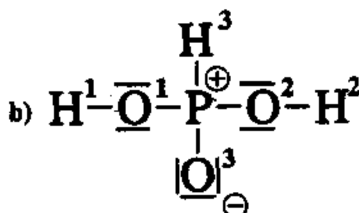
■ Phân tử H_3PO_3 gồm 3 nguyên tử hiđro, 1 photpho ($N_v = 5$) và 3 oxi. Từ đó:

$$N_e = (3.1) + (1.5) + (3.6) = 26 \text{ tức 13 đôi}$$

Tính hai chức axit của chất này thể hiện ở chỗ hai nguyên tử hiđro (H^1, H^2 chẳng hạn) được kết hợp với hai nguyên tử oxi O^1 và O^2. Các nguyên tử H^3 và O^3 không liên kết với nhau mà liên kết với nguyên tử P, O^1 và O^2 cũng kết hợp với P: nguyên tử P do đó là nguyên tử trung tâm của phân tử (*hình* 6a). Với 6 liên kết đơn như vậy, 7 đôi còn lại đủ để thỏa mãn quy tắc bát tử cho nguyên tử oxi. Sự phân bố bắt đầu ưu tiên là ở nguyên tử O^3 đặt ở vị trí kết thúc, nó cần ba đôi electron. Bốn đôi còn lại phân đều cho hai oxi O^1 và O^2.

Biểu diễn Lewis để mọi nguyên tử đều tuân theo quy tắc bát tử được nêu ở *hình* 6b. Một biểu diễn khác có thể có của H_3PO_3 sẽ nêu ở *hình* 12.





H.6. *Biểu diễn axit* H_3PO_3 *: a) các liên kết đơn; b) tuân theo quy tắc bát tử. Các điện tích có ở các nguyên tử* O^3 *và P được biện luận ở mục 3.2.2.2.*

Các **công thức Lewis** của ba chất đa nguyên tử chỉ dùng tới các **liên kết đơn giữa các nguyên tử**, các cặp tự do thỏa mãn quy tắc bát tử được định vị tiếp theo trên mỗi nguyên tử. Nhưng không phải luôn luôn như vậy..., đặc biệt với H_3PO_3 (*xem mục* (3.2.2.1) hay với alanin...

Áp dụng 2

Trong những α– aminoaxit, một nguyên tử cacbon mang đồng thời một nhóm cacboxyl và một nhóm amino. Lập biểu diễn của alanin,

α– aminoaxit với công thức nguyên là $C_3H_7O_2N$.

■ Phân tử này gồm 3 nguyên tử cacbon ($N_v = 4$), 7 hidro ($N_v = 1$), 2 oxy ($N_v = 6$) và 1 nitơ ($N_v = 5$). Từ đó:

$$N_e = (3.4) + (7.1) + (2.6) + (1.5) = 36,$$

nghĩa là có 18 đôi.

■ Những khái niệm của hóa học hữu cơ đã học ở trung học cho phép ta định hướng viết biểu diễn Lewis bằng cách khai thông những nhóm chức liên kết với cacbon C^2 là nguyên tử có vị trí chìa khóa của phân tử.

• *axit cacboxylic:* nhóm –COOH với hai nguyên tử oxi liên kết với một nguyên tử cacbon C^1 và một trong hai (ví dụ O^1) liên kết với H cuối.

• *amin:* nhóm $-NH_2$, trong đó hai nguyên tử hiđro cuối đều liên kết với N.

Tổng kết thấy rằng còn một nguyên tử C^3 và bốn H phải được xác định vị trí. Một cách tương tự như với ion metanolat (*hình* 4), ta có thể dự kiến một nhóm $-CH_3$ kết hợp với C^2. Liên kết thứ tư của C^2 là với nguyên tử hiđro cuối cùng.

Từ đó có vị trí tương đối của các nguyên tử (*hình* 7a).

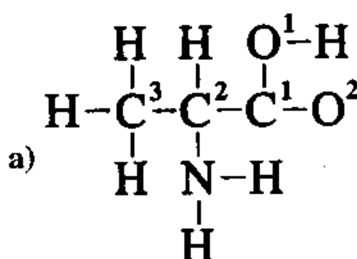
■ Có 12 liên kết đơn cần phải xây dựng: chúng được chỉ ra trên sơ đồ a), sao cho 12 đôi đều được dùng. Mọi nguyên tử H và các nguyên tử C^2 và C^3 tuân theo quy tắc bát tử. Vậy còn sáu đôi cho những nguyên tử khác.

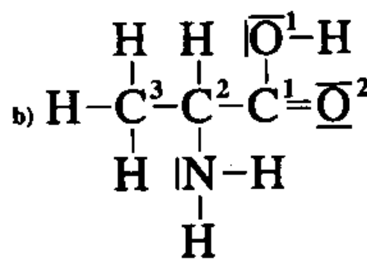
■ O^2 là nguyên tử duy nhất chiếm vị trí ngoài cùng. Với nhu cầu ba đôi thì chỉ còn lại ba đôi cho các nguyên tử khác.

■ Còn lại ba nguyên tử trung tâm chưa bão hòa là N, C^1 và O^1. Nguyên tử O^1 được xét ưu tiên; nó tiêu thụ hai cặp để có được vỏ bát tử vậy chỉ còn một đôi nữa để thỏa mãn đồng thời cả C^1 và N (mỗi nguyên tử cần một đôi): một trong hai nguyên tử đó sẽ không thể tạo được vỏ bát tử của mình.

■ Tuy nhiên có cách giải sau: tạo ra một liên kết đôi giữa C^1 và O^2 (bát tử của O^2 không dùng 3 đôi tự do nữa như đã dự kiến ở trên mà chỉ là 2 thôi). Đôi cuối cùng dành cho N.

Tình huống như vậy tạo ra biểu diễn Lewis của axit 2-aminopropanoic (hay alanin) (*hình* 7b). Ta sẽ trở lại vấn đề này ở *mục* 3.2.2.1.





H.7. *Biểu diễn alanin:* **a)** *chỉ có các liên kết đơn,* **b)** *Công thức Lewis thỏa mãn quy tắc bát tử.*

▶ **Để tập luyện: BT 2, 3 và 4.**

3.2.1.2. Điện tích hình thức

Sự tạo thành một hay nhiều liên kết cộng hoá trị thường làm thay đổi số electron "định vị" xung quanh mỗi nhân nguyên tử.

Nếu không xuất hiện được một biến đổi nào về vỏ electron riêng của chúng khi mỗi nguyên tử đều tham gia như nhau vào việc tạo ra cặp electron thì tình hình sẽ khác đi ví dụ khi tạo thành một cặp phối trí: sự cung cấp cặp đó bởi chất cho B kéo theo một cách hình thức sự mất một electron của B và sự được một electron của chất nhận A.

Để thấy rõ sự di chuyển electron này cần phải xác định *số electron hoá trị biểu kiến* N_a theo quy tắc sau:

Mọi cặp electron liên kết được coi như chia đều cho hai nguyên tử liên kết với nhau.

Các electron của một đôi tự do thuộc riêng về một nguyên tử mà đôi đó định vị.

Việc tính số N_a là hình thức vì sự phân chia cặp liên kết không kể đến hiệu độ âm điện $\Delta\chi = \chi(B) - \chi(A)$ đặc trưng cho cả hai nguyên tử(*). Việc so sánh số các electron biểu kiến N_a với số các electron hóa trị thực N_v của nguyên tử cho ta **điện tích hình thức** C_F:

$$C_F = e.(N_v - N_a) \qquad \text{(IV.4)}$$

Nếu $C_F = 0$, điện tích hình thức bằng không; mọi giá trị khác biểu thị sự thiếu electron (nếu $C_F > 0$) hay thừa (nếu ($C_F < 0$)

Tổng những điện tích hình thức của các nguyên tử tạo nên một chất hóa học luôn luôn bằng điện tích tổng cộng của chất đó:

$$\sum C_F = 0 \qquad \text{đối với một phân tử} \qquad \text{(IV.5a)}$$

$$\sum C_F = q = z.e \qquad \text{với một ion điện tích q=ze} \qquad \text{(IV.5b)}$$

(*) *Việc tính đến các đôi electron liên kết là sự khác nhau cơ bản khi tính toán nhằm kiểm tra các bát tử (mỗi cặp thuộc cả hai nguyên tử mà nó liên kết) hoặc là nhằm xác định điện tích hình thức của chúng (một electron của cặp được phân bố cho một nguyên tử).*

Ví dụ, tính điện tích hình thức của các nguyên tử khác nhau trong ba ví dụ đã nêu ở *áp dụng* 1, ion metanolat CH_3O^-, axit hypoclorơ HClO và axit photphorơ H_3PO_3.

■ **Ion CH_3O^-**

Nguyên tử cacbon ($N_v = 4$) ở vị trí trung tâm (*hình* 4), có bốn đôi liên kết. Theo quy tắc nêu trên, số electron hóa trị biểu kiến là: $N_a = \frac{4.2}{2} = 4$.

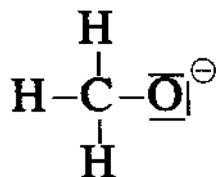
Do đó điện tích hình thức của nó là: C_F (C) = e.(4 – 4) = 0. Mỗi nguyên tử H ($N_v = 1$) chỉ bao quanh bằng một đôi electron dùng cho liên kết tức là $N_a = \frac{1.2}{2} = 1$. Do đó điện tích hình thức là: C_F(H) = e.(1 – 1) = 0.

Nguyên tử oxi ($N_v = 6$) mang một cặp liên kết và ba cặp tự do, tức là $N_a = \frac{1.2}{2} + (3.2) = 7$. Điện tích hình thức của nó là: C_F(O) = e.(6 – 7) = $-e$.

Điện tích tĩnh điện của ion metanolat:

$$q = 1.(0) + 3.(0) + 1.(-e) = -e$$

bằng điện tích ion do đó được mang bởi nguyên tử oxi. Nó dẫn đến công thức Lewis như nêu ở *hình* 8. Về phương diện hóa học, nó chính xác hơn công thức nêu ở *hình* 4.



H.8. *Biểu diễn Lewis cho ion metanolat* CH_3O^- *với sự định vị điện tích của nó.*

■ Phân tử HClO

Nguyên tử oxi ($N_v = 6$) có hai đôi electron liên kết và hai đôi electron tự do (*hình* 5). Số electron hóa trị biểu kiến của nó là $N_a = 6$. Do đó điện tích hình thức là $C_F(O) = e.(6 - 6) = 0$.

Nguyên tử hiđro ($N_v = 1$) chỉ có một đôi electron bao quanh là electron hóa trị ($N_a = 1$), nên điện tích hình thức là C_F (H) = $e.(1 - 1) = 0$.

Nguyên tử clo ($N_v = 7$) mang một cặp tham gia liên kết và ba cặp tự do, tức là $N_a = 7$. Điện tích hình thức của nó là: $C_F(Cl) = e.(7 - 7) = 0$.

Mọi nguyên tử có điện tích hình thức bằng không thì điện tích tổng cộng rõ ràng là cũng vậy.

■ Phân tử H_3PO_3

Photpho ($N_v = 5$) có bốn cặp electron để tạo liên kết (*hình* 6a). Số electron liên kết biểu kiến là $N_a = 4$ và điện tích hình thức là $C_F(P) = +e$.

Ba nguyên tử hiđro đều tạo một cặp liên kết; điện tích hình thức C_F(H) là bằng không. Cũng vậy với hai nguyên tử oxi O^1 và O^2, chúng tạo hai đôi liên kết và hai đôi tự do.

Nguyên tử O^3 có một cặp liên kết và ba cặp tự do ($N_a = 7$) nên có điện tích hình thức là $C_F(O) = -e$ (*hình* 6b).

Điện tích tĩnh điện của axit photphorơ:

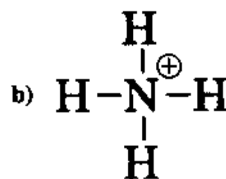
$$q = 1.(e) + 3.(0) + 2.(0) + 1.(-e) = 0$$

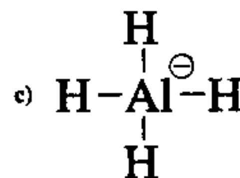
bằng không. Mặc dù về tổng quát phân tử là trung hòa, biểu diễn Lewis cho phép đặt các điện tích trên hai nguyên tử khác nhau.

Chú thích: Ở trung học đã biết là trong các ion amoni NH_4^+ *và hiđroxit* OH^-, *mọi nguyên tử hiđro có điện tích hình thức bằng không; điện tích hình thức +e ở* NH_4^+ *và −e ở OH− (và cũng vậy, trong ion tetrahiđruroaluminat (III)* AlH_4^- *) được mang bởi nguyên tử của khối p (hình 9).*

Các khái niệm điện tích hình thức và độ âm điện không có tương quan trực tiếp: Mặc dù độ âm điện tăng theo thứ tự $\chi(Al) < \chi(H) < \chi(N)$, nhưng nguyên tử nitơ mang điện tích dương của ion NH_4^+ *trong khi nguyên tử nhôm mang điện tích âm của ion* AlH_4^-.







H.9. *Công thức Lewis của một số ion:* a) OH^-, b) NH_4^+, c) AlH_4^-.

3.2.1.3. Tìm độ không no (không bão hòa insaturation)

Tìm ra biểu diễn Lewis của alanin là dễ khi biết trước các nhóm chức. Làm rõ các nhóm chức là vấn đề chuyển công thức nguyên sang dạng khai triển khi kể đến các đồng phân có nguồn gốc khác nhau: đồng phân mạch nhánh, đồng phân vị trí, đồng phân nhóm chức...Vậy quan trọng là các đồng phân tìm được.

Việc nghiên cứu các anđehit và xeton ở trung học đã chỉ ra rằng propanon và propanal là hai đồng phân có công thức chung là C_3H_6O. Một nghiên cứu đầy đủ cho thấy có bốn rượu chứa ba cacbon cùng thỏa mãn các tiêu chí trên, hai trong số đó là enol (nhóm OH− đặt ở một trong các nguyên tử cacbon C chứa liên kết C=C): các prop-1-en-1-ol và prop-1-en-2-ol, chất thứ ba là một rượu có nhánh không no: prop-2-en-1-ol và chất cuối cùng xiclopropanol, có cacbon ở mạch vòng (*hình* 10). Năm hợp chất đều có chung đặc điểm là liên kết kép (C=O hay C=C). Vì vậy chúng đều thể hiện tính **không no**. Vì vậy mở rộng ra, coi hợp chất cuối cùng cũng có tính chất đó cũng là hợp logic.

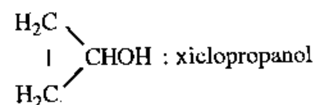
CH_3-CH_2-CHO : propanal

$CH_3-CO-CH_3$: propanon

$CHOH=CH-CH_3$: pro-1-en-1-ol

$CH_2=COH-CH_3$: prop-1-en-2-ol

$CH_2=CH-CH_2OH$: pro-2-en-1-ol



H.10. *Các đồng phân có công thức nguyên là* C_3H_6O.

Một vòng được coi như một độ không no: kiểm chứng dễ dàng bằng ví dụ về xiclohexan và hexen. Chúng có cùng công thức nguyên C_6H_{12} và có thể suy ra cả hai chất trên cùng suy từ công thức hexan C_6H_{14} bằng cách loại bỏ 2 H.

Độ không no (không bão hòa) N_I của một hợp chất được suy trực tiếp từ khuynh hướng của các nguyên tử tạo ra một số xác định các liên kết. Đó là hệ quả thực tế của quy tắc "$8 - N_v$".

Độ không no N_I của một phân tử phụ thuộc vào những số n^{IV}, n^{III} và n^{I} của các nguyên tử tương ứng có hóa trị bốn (C, Si, ...), hóa trị ba (N, P,...) và hóa trị một (H, Cl, F,...) theo tiêu chí bát tử. Số n^{II} của các nguyên tử hóa trị hai (O, S,...) không tham gia vào N_I:

$$N_I = \frac{2n^{IV} + n^{III} - n^{I} + 2}{2} \qquad \textbf{(IV.6)}$$

• một độ không no : mọi vòng no, mọi liên kết đôi (C = C, C = O, C = N, N = O,...);

• hai độ không no : mọi liên kết ba (C ≡ C, C ≡ N, ...).

Do đó tìm lại độ không no của những hợp chất đã nêu ở trên là không khó:

■ **Axit hipocloro:**

Chỉ có hai nguyên tử hóa trị một (H, Cl) với $n^I = 2$.

Từ đó $\frac{-2+2}{2} = 0$, suy ra các liên kết đều là đơn.

■ **Axit photphoro**

Áp dụng biểu thức (IV.6) cho công thức H_3PO_3 ta có: $N_I = \frac{1-3+2}{2} = 0$, vậy vẫn chỉ có các liên kết đơn.

■ **Alanin:**

Vì công thức nguyên là $C_3H_7NO_2$, nên theo **(IV.6)**: $N_I = \frac{(2.3)+1-7+2}{2} = 1$, nghĩa là có một độ không no, ở liên kết C = O.

<u>Chú thích:</u> Cùng một cách tính có thể áp dụng cho ion với điều kiện phải thêm điện tích z của nó vào tử số của **(IV.6)**.

Áp dụng 3

Xác định độ không no ở các phân tử sau và cho biết các công thức tương thích với đặc tính nhóm chức:

1) *nitril* C_4H_7N

2) *axit cacboxylic* $C_4H_6O_2$

3) *andehit* C_7H_6O

(1) Công thức C_4H_7N suy ra:

$$N_I = \frac{(2.4)+1-7+2}{2} = 2 \text{ không no.}$$

Nhóm nitril đặc trưng bởi một nối ba C ≡ N (hai không no), mọi liên kết khác đều là đơn.

Vì có một đồng phân nhánh nên có hai nitril là: butannitril và 2-metylpropannitril.

(2) Công thức $C_4H_6O_2$ suy ra :

$$N_I = \frac{(2.4)-6+2}{2} = 2 \text{ không no}$$

Một không no là do liên kết đôi C = O ở nhóm –COOH. Một không no khác tương ứng với hoặc là một liên kết đôi C = C hoặc là một vòng no.

Ba axit đáp ứng câu hỏi trên là but-2-enoic, but-3-enoic và xiclopropylmetanoic.

(3) Công thức C_7H_6O suy ra:

$$N_I = \frac{(2.7) - 6 + 2}{2} = 5 \text{ độ không no.}$$

Một độ không no ở liên kết đôi C = O của nhóm –CHO.

Bốn độ không no khác ở một nhóm phụ: có thể là nhóm phenyl C_6H_5 (1 vòng và ba liên kết đôi).

Vậy chất đó là benzandehit.

▶ **Để luyện tập: B.T.2, 3, 4 và 5.**

3.2.2. Chất có liên kết không định vị(*)

(*) Nội dung của §3.2.2 không thuộc chương trình PTSI. Tuy nhiên chúng tôi khuyên là nên đọc.

3.2.2.1. Sự tồn tại nhiều biểu diễn Lewis

Phương pháp viết khai triển ở *mục* 3.2.1.1 thường dẫn tới nhiều biểu diễn Lewis đối với mỗi phân tử hoặc ion. Ta sẽ chứng tỏ điều này qua ví dụ ion nitrit NO_2^- (*hình* 11).

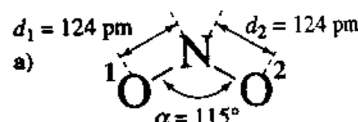
Các dữ kiện thực nghiệm chứng minh rằng ion này gấp khúc với góc $O^1–N–O^2$ là 115°, hai khoảng cách N–O đều bằng 124 pm (sơ đồ **a**). Việc tìm công thức Lewis dẫn đến ba biểu diễn khác nhau (*hình* **11**).

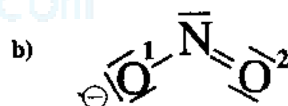
Trong hai biểu diễn **b)** và **c)**, nguyên tử nitơ luân phiên liên kết đơn hoặc đôi với hai nguyên tử bên cạnh, mọi điện tích hình thức đều bằng không ; trừ trường hợp nguyên tử oxi liên kết đơn thì mang điện tích âm của ion. Cả **b)** và **c)** đều không có các khoảng cách N–O bằng nhau.

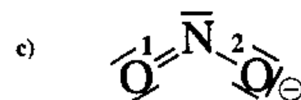
Cách biểu diễn **d)** cho thấy hai liên kết giống nhau giữa N với mỗi nguyên tử O nhưng còn thiếu sót quan trọng là tạo điện tích hình thức trên tất cả các nguyên tử.

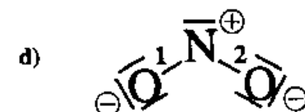
Như vậy mô hình Lewis tỏ ra không đủ sức để mô tả những tính chất của ion nitrit do đã định vị các liên kết đôi trên những nguyên tử khác nhau.

Sự tồn tại nhiều công thức Lewis đặc biệt xảy ra mỗi khi mà biểu diễn thu được thể hiện là có điện tích trái dấu ở hai tâm (ví dụ axit photphorơ *hình* 6b) hoặc khi cần một liên kết bội để thỏa mãn quy tắc bát tử (ví dụ như alanin ở *hình* 7b). Sự chuyển dịch electron cho phép thu được các công thức khác của Lewis (*hình* 12). Từ đó cần phải đưa vào một khái niệm mới để mô tả chúng: **sự đồng phân mesome.**







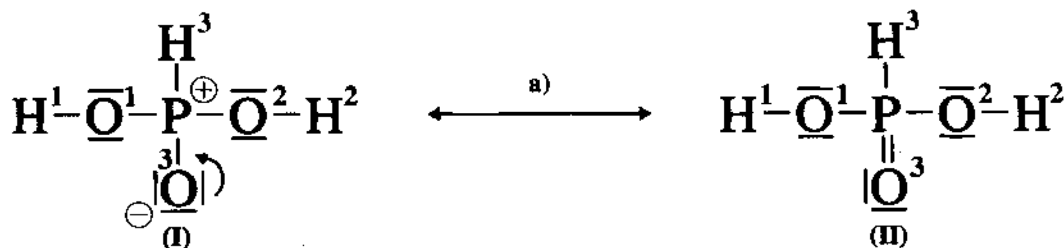


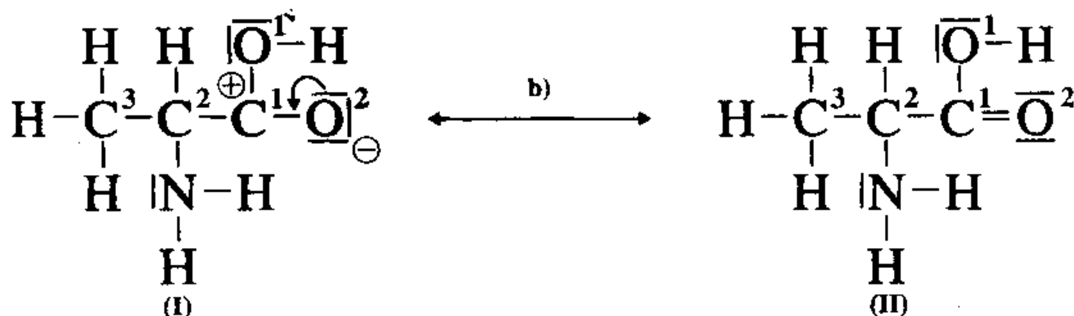
H.11. *Ion nitrit* NO_2^- *: sơ đồ* **a)** *biểu diễn hình học của phân tử; các sơ đồ khác mô tả các biểu diễn Lewis khác nhau.*

3.2.2.2. Nguyên lý mesome

Khi nhiều biểu diễn Lewis có thể biểu thị cho cùng một chất hóa học, và các biểu diễn đó chỉ khác nhau ở sự phân bố electron xung quanh các hạt nhân, thì chất hóa học đó không thể mô tả chính xác chỉ bằng một công thức Lewis.

Phương pháp mesome sử dụng một tập hợp các công thức gọi là **các công thức giới hạn** hay các **dạng mesome**, hay các **cấu trúc cộng hưởng**.





H.12. *Ví dụ về biểu diễn Lewis các dạng khác nhau của cùng một chất:* **a)** *axit photphorơ;* **b)** *alanin. Trong hai trường hợp này, biểu diễn* **(I)** *là dạng mà các trọng tâm điện tích dương và âm không trùng nhau, còn biểu diễn* **(II)** *có chứa liên kết bội.*

Không một công thức giới hạn nào là có tồn tại vật lý; chúng phải được xét đến một cách đồng thời. Phân tử thực là một dạng trung bình giữa các cấu trúc hình thức và giả định này; nó có một độ giống nhau nhất định với mỗi dạng này.

Một hợp chất được sơ đồ hóa như vậy không phải là hỗn hợp các phân tử tương ứng với mỗi công thức giới hạn. Nó cũng không phải là một cấu trúc dao động giữa các biểu diễn khác nhau này. Cấu trúc thực là cấu trúc **lai hóa cộng hưởng** giữa các dạng mesome.

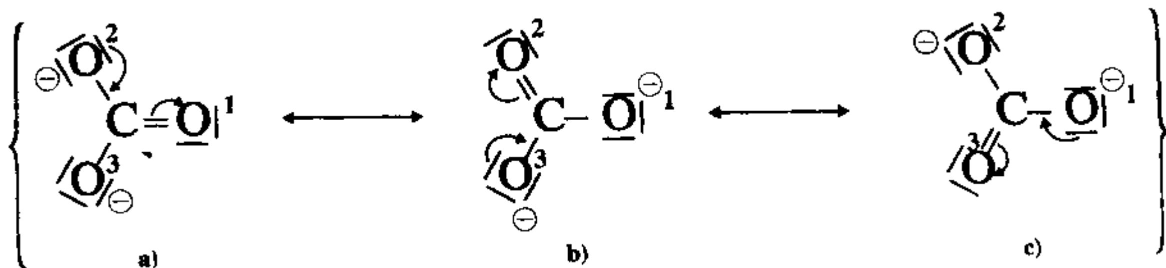
3.2.2.3. Các ví dụ về mesome

■ **Trường hợp ion cacbonat CO_3^{2-}**

Chú ý đến điện tích âm hai thì ion cacbonat CO_3^{2-} có $N_e = (1.4) + (3.6) - (-2) = 24$ electron hóa trị, tạo ra 12 đôi electron. Ba đôi dùng để tạo ra ba liên kết σ, còn chín đôi để tạo ra các bát tử khác nhau.

Phương pháp phát triển *ở áp dụng* 1 còn dùng được ở đây: sự cần tạo bát tử ở nguyên tử cacbon đòi hỏi tạo ra một liên kết kép giữa cacbon và oxi. Đặt vào mỗi nguyên tử oxi hai đôi electron cho ta công thức dạng **a)** (*hình* 13).

Ion đa nguyên tử CO_3^{2-} gồm hai kiểu liên kết, một liên kết đôi $C = O^1$ và hai liên kết đơn $C - O^2$ và $C - O^3$ (*hình* 13a). Liên kết đầu ngắn và bền hơn hai liên kết sau (*xem* 3.2.4). Thực nghiệm cho thấy rằng ba nguyên tử O là hoàn toàn như nhau: các khoảng cách C–O đều bằng 129 pm và phân tử ở dạng phẳng, các góc O–C–O đều bằng 120^0.



H.13. *Các công thức mesome của ion cacbonat* CO_3^{2-}.

Cách giải đó coi rằng hai biểu diễn Lewis sau mà ở đó $C-O^2$ (*hình* 13b) và $C-O^3$ (*hình* 13c) đều biểu thị tính chất của liên kết kép.

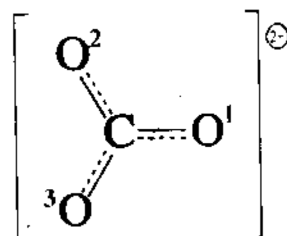
Ba biểu diễn Lewis mô tả những **dạng mesome** khác nhau, hai điện tích âm của ion được phân chia trên toàn bộ phân tử. Không một biểu diễn nào ở trên là hoàn toàn đúng, vì chúng có một xác suất tồn tại bằng nhau: đó là những dạng **giới hạn**. Theo quy ước thì chúng phải cùng được biểu diễn cách nhau bằng một mũi tên hai chiều, tất cả được viết trong một dấu ngoặc nhọn.

Sự chồng chập của của cả ba dạng cho ta một **lai hóa cộng hưởng** tương ứng (*hình* 14).

Các kết quả thu được cho alanin và ion cacbonat (hai chất đều có liên kết kép C = O) chứng tỏ rằng liên kết đó không tương đương nhau trong hai hệ trên. Liên kết kép này chính là liên kết C^1-O^2 trong alanin (*hình* 7b) nhưng lại phân bố trên bốn nguyên tử trong ion CO_3^{2-}.

Liên kết kép C = O là định vị ở alanin và không định vị ở ion CO_3^{2-}.

Đó là **hiện tượng cộng hưởng** π. Từ đó suy ra rằng độ bội của mỗi liên kết cacbon-oxi là 1,33, nghĩa là một liên kết σ và 0,33 liên kết π. Cũng vậy với ion nitrat NO_3^-, N_e = 24 electron, là đẳng electron với ion cacbonat CO_3^{2-}.



H.14. *Lai hóa cộng hưởng của ion* CO_3^{2-}. *Các dấu chấm biểu thị sự không định vị electron trên bốn tâm (nhân).*

Những dạng mesome xuất hiện ở một phân tử khi một liên kết bội liên kết hai nguyên tử A và B.

Liên kết *π là* **định vị** *khi những đôi electron nằm trong không gian giữa hai hạt nhân A và B.*

Liên kết *π là* **không định vị** *khi có ít nhất một đôi electron của liên kết đó phân bố trên cả nguyên tử thứ ba C.*

Áp dụng 4

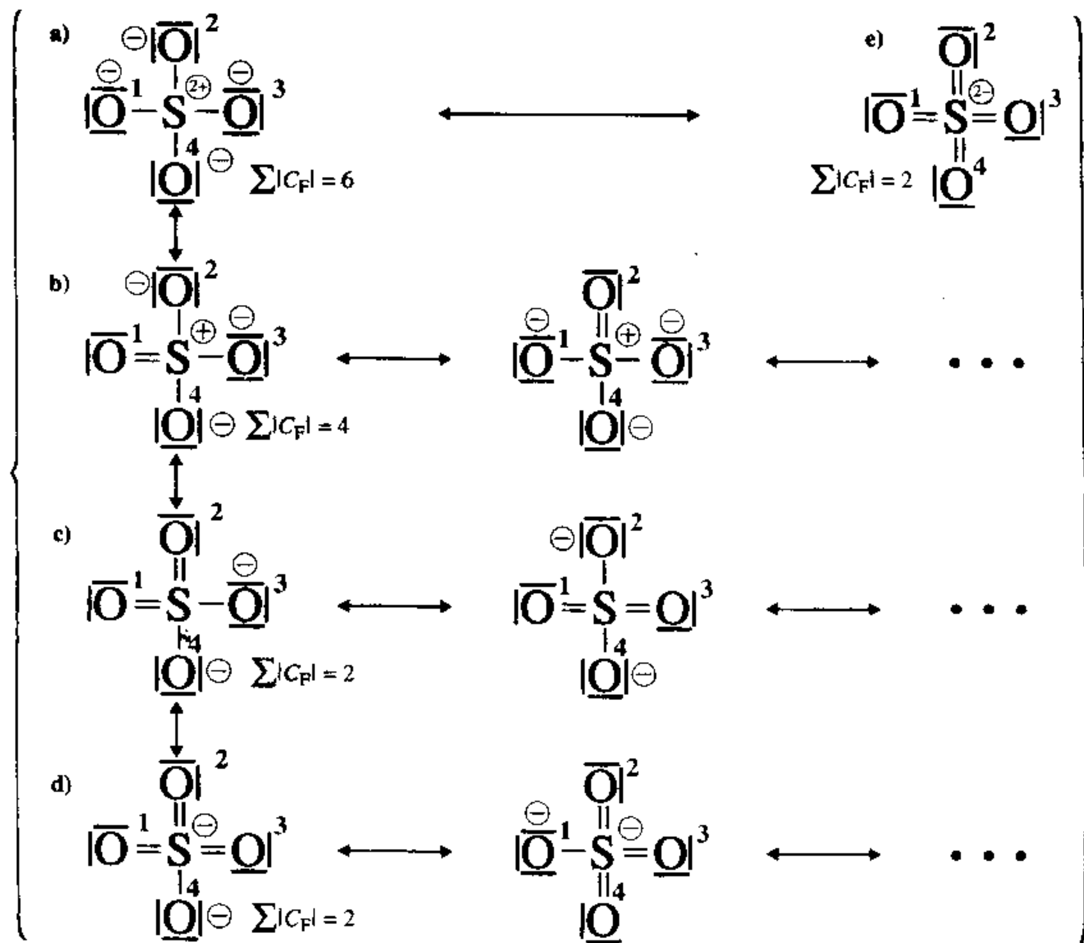
Hóa học của lưu huỳnh và photpho có những tương đồng nhất định: hình thành các hợp chất halogen (SF_6, PCl_5), *các ion đẳng electron* (SO_4^{2-}, PO_4^{3-}).

1) *Chứng minh rằng quy tắc bát tử không áp dụng được cho lưu huỳnh trong* SF_6.

2) *Chú ý đến tính chất trên, hãy cho biết mọi cấu trúc Lewis của ion sunfat.*

1) Mỗi nguyên tử flo có N_v = 7 electron hóa trị; nó sử dụng một trong sáu electron hóa trị của lưu huỳnh để có vỏ bát tử. Lưu huỳnh có sáu cặp electron xung quanh nó: Vậy nó không tuân theo quy tắc bát tử.

2) Ion sunfat có N_e = (1.6) + 4.6) +2 = 32 electron hóa trị. Nó dùng 16 đôi electron mà 4 để tạo liên kết σ (*hình* 15).



H.15. *Các biểu diễn Lewis của ion sunfat* SO_4^{2-}.
Các biểu diễn **a)** *và* **e)** *là duy nhất,* **b), c)** *và* **d)** *là bội; các dấu chấm lửng chỉ rằng những công thức Lewis tương ứng ở đó có mà không viết. Trong số 16 công thức mesome có thể thì chỉ* **a)** *thỏa mãn quy tắc bát tử đối với cả 5 nguyên tử. Các điện tích hình thức khác không ở mỗi nguyên tử được chỉ ra trong mỗi trường hợp. Các công thức* **c)** *là những biểu diễn Lewis khả dĩ nhất của ion sunfat (xem §3.2.2.4).*

12 cặp còn lại có thể hoàn thành các bát tử ở bốn nguyên tử O, mỗi nguyên tử 3 cặp. Tất cả các cặp đều được sử dụng, lưu huỳnh bảo toàn xung quanh mình bốn cặp liên kết để có 8 electron. Mọi liên kết lưu huỳnh-oxi đều là những liên kết S - O tương đương nhau, vậy **biểu diễn a) là duy nhất**.

Ta có thể gặp những biểu diễn Lewis khác khi dùng những liên kết đôi S = O mà hệ quả là nguyên tử lưu huỳnh không tuân theo quy tắc bát tử.

• Trong biểu diễn **b)**, chỉ liên kết $S - O^1$ là kép. Việc chọn O^1 là tùy ý, nên sự đối xứng của phân tử dẫn đến 4 tổ hợp khả dĩ: vậy có **bốn công thức** giới hạn tương đương ở **b)**.

Trong biểu diễn **c)** lưu huỳnh sử dụng hai liên kết kép. Bất cứ liên kết lưu huỳnh-oxi nào cũng có thể là liên kết kép nên sự đối xứng của phân tử cho ta 6 tổ hợp khả dĩ, tức là **sáu công thức** giới hạn tương đương.

• Lý luận tương tự cho biểu diễn **d)** ta được bốn công thức tương đương đều chứa 3 liên kết kép S = O; cho biểu diễn **e)** thì chỉ có **một công thức duy nhất** mà tất cả đều là liên kết đôi.

■ **Trường hợp benzen C_6H_6**

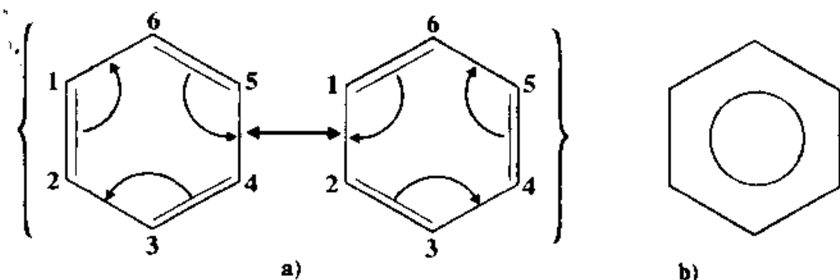
Benzen C_6H_6, theo hệ thức **(IV.6)**, có độ không no là 4, cho ta một ví dụ tương tự.

Phân tử có $N_e = (4.6) + (1.6) = 30$ electron hóa trị, tạo ra 15 đôi electron. Tồn tại một vòng sáu cacbon C_6 gồm 12 đôi liên kết đơn (6 C–C và 6 C–H). Còn ba đôi để thoả mãn bát tử ở mỗi nguyên tử cacbon: Tất cả các nguyên tử này đều đã liên kết ba lần (2 C–C và 1 C–H). Vậy chúng có thể từng đôi một tạo ra một liên kết đôi.

Hai cấu trúc Lewis có thể chấp nhận được ứng với hai đồng phân khác nhau (*hình* 16a). Chúng được biết dưới tên gọi là *công thức Kékulé* và có xác suất tồn tại như nhau. Hệ quả là cả sáu liên kết C–C có độ dài như nhau.

Chuyển từ một công thức này sang công thức khác bằng cách cho mỗi liên kết dao động xung quanh mỗi đỉnh của vòng benzen ($C^1 - C^2 \rightarrow C^1 - C^6$); những liên kết đôi này được gọi là **liên kết đôi liên hợp**.

Cách viết quy ước ở *hình* 16b biểu thị sự không định vị ba đôi electron trên mạch vòng: nó là cách viết cân bằng của lai hóa cộng hưởng và không phải là dạng mesome mới.



◀ **H.16.** *Biểu diễn phân tử benzen* C_6H_6.

Ngược với trường hợp alanin mà liên kết kép được định vị giữa hai nguyên tử và ngược với trường hợp ion cacbonat mà liên kết không định vị được giải tỏa trên bốn tâm, 6 electron không tạo liên kết σ của benzen được liên hợp với nhau.

Hiện tượng này được gọi là **sự cộng hưởng π.** Nó làm tăng thêm độ bền của hệ và còn thấy trong rất nhiều hợp chất, ví dụ các hợp chất có mạch $-A=B-C=D-$; Một loại hợp chất riêng phù hợp với đặc trưng cấu trúc trên là các hợp chất thơm đa vòng kề nhau, cũng như benzen (trường hợp có một vòng), thỏa mãn quy tắc Hückel:

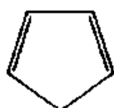
Định nghĩa hệ liên hợp:

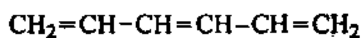
Một hệ được gọi là liên hợp khi những đôi electron tự do hoặc π tham gia vào sự cộng hưởng π.

Tiêu chí tính thơm của Hückel:

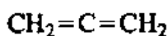
Một hệ thơm là hệ chứa cacbon hoặc có dị nguyên tử gồm $(4n + 2)$ electron không định vị thuộc các liên kết liên hợp bằng cộng hưởng π trên n vòng phẳng kề nhau.

Áp dụng 5

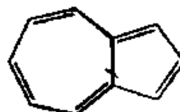

xiclopenta – 1,3 – dien

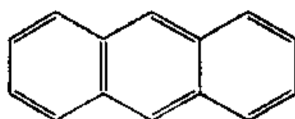


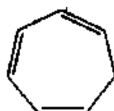
hexa – 1,3,5 –trien

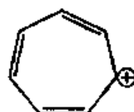


alen


azulen


antraxen

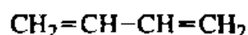

xiclohepta – 1,3,5 – trien



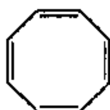
ion xiclohepta – 2,4,6 – trieni

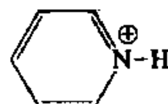


penta – 1,4 – dien



buta – 1,3 – dien


xicloocta – 1,3,5,7 – tetraen



ion piridini

H.17. *Những chất hữu cơ chứa ít nhất hai liên kết đôi.*

Mọi phân tử và ion của hình 17 mang *ít nhất hai liên kết đôi.*

1) *Dự đoán những chất là liên hợp.*

2) *Những chất nào là thơm?*

1) Sự liên hợp xảy ra trên toàn mạch, ở đó các liên kết đôi luân phiên với các liên kết đơn. Tình huống này xảy ra đối với hai ion và mọi phân tử, trừ alen và penta-1,4-dien

2) Tính thơm đòi hỏi đồng thời sự tồn tại một liên hợp và có ít nhất một vòng. Mọi phân tử mạch thẳng sẽ bị loại: hexa-1,3,5-trien và buta-1,3-dien. Cũng vậy với xiclopenta-1,3-dien và với xiclohepta-1,3,5-trien, sự chuyển chỗ π không liên quan với C^5 của chất đầu, cũng như với C^7 của chất thứ hai.

Các phân tử vòng còn lại có 6 electron π ở ion piridini và xiclohepta-2,4,6-trieni, 8 electron ở xicloocta-1,3,5,7-tetraen, 10 electron azulen, 14 electron ở antraxen. Quy tắc (4n+2) electron không định vị áp dụng cho cả hai ion trên và cho hai phân tử cuối nhưng không áp dụng cho vòng C8.

Chỉ hai ion trên và hai phân tử azulen và antraxen là các chất thơm.

3.2.2.4. Nhận dạng các mesome khả dĩ nhất

Khi tìm các cấu trúc Lewis (§3.2.1) dẫn đến nhiều khả năng thì các cấu trúc đặc trưng nhất được chọn lọc dựa vào khái niệm điện tích hình thức C_F nêu ở *mục* 3.2.1.2. Việc nhận dạng dựa vào hai quy tắc sau:

Quy tắc 1: **Các biểu diễn Lewis mô tả những cấu hình bền nhất của một phân tử hay ion là những biểu diễn mà tổng các giá trị tuyệt đối điện tích hình thức của chúng là cực tiểu.**

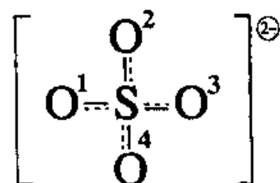
Quy tắc 2: **(Các) công thức Lewis bền nhất là công thức gán điện tích âm cho nguyên tử âm điện nhất và điện tích dương cho nguyên tử kém âm điện nhất.**

Việc chọn lọc các biểu diễn Lewis khả dĩ nhất đối với ion SO_4^{2-}, trong số các công thức ở *áp dụng* 4, là trực tiếp:

Quy tắc 1 loại bỏ các biểu diễn **a)** vì ở đó $\Sigma|C_F|=6$, và **b)** vì $\Sigma|C_F|=4$.

Quy tắc 2 cho phép giữ cách chọn giữa các biểu diễn **c)**, **d)** và **e)** vì cả ba cách này đều có $\sum|C_F|=2$. Các sơ đồ **d)** và **e)** có một điện tích âm ở nguyên tử lưu huỳnh nên không tương thích với tính âm điện cao, do đó hút đôi electron, của một nguyên tử oxi.

Kết luận là các công thức Lewis khả dĩ nhất sẽ tương ứng với biểu diễn **c)**. Sự lai hóa cộng hưởng, kết hợp sáu công thức có thể, nêu ở *hình* 18.



H.18. *Lai hóa cộng hưởng ion* SO_4^{2-}. *Các điểm chấm chấm biểu thị sự giải tỏa electron trên năm tâm.*

Áp dụng 6

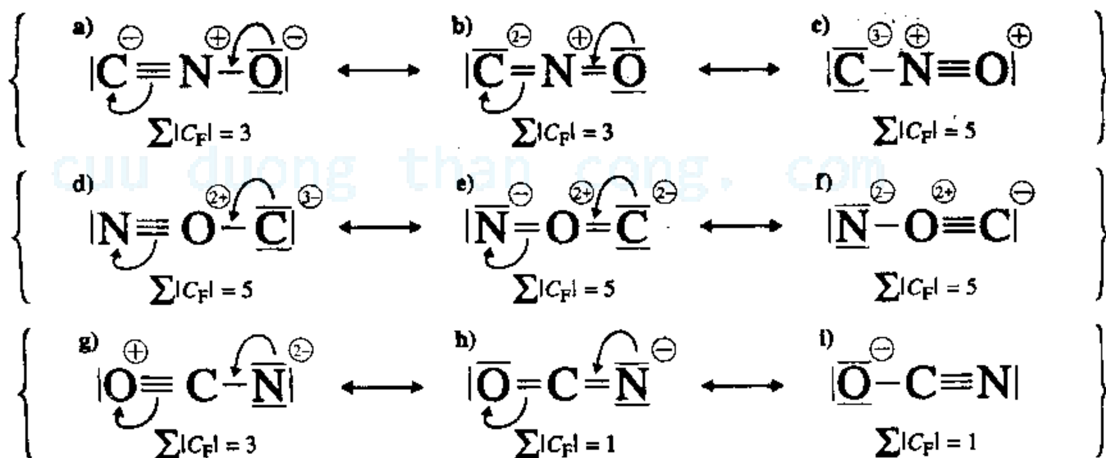
Xác định các công thức Lewis khả dĩ khi một nguyên tử cacbon, một nguyên tử nitơ, một nguyên tử oxi và một electron kết hợp với nhau trong cùng một anion một điện tích. Bình luận kết quả.

■ Trong số chín công thức ở *hình* 19, mỗi nguyên tố được đặt giữa hai nguyên tố khác và tạo với chúng hoặc hai liên kết đôi hoặc một liên kết đôi và một liên kết ba.

Quy tắc tổng các giá trị tuyệt đối là cực tiểu cho phép thấy rằng các công thức **h)** và **i)** là ưu tiên. Vậy có cộng hưởng giữa chúng. Kết quả này xác định tính bền của *ion xianat* $[OCN]^-$.

■ Các tình huống tạo ra trạng thái bền cực đại tương ứng với sự đặt C (nguyên tố âm điện yếu nhất) ở giữa hai nguyên tố khác; nó kết hợp với chúng hoặc bằng liên kết đôi, hoặc bằng liên kết ba với nitơ (tính chất có ở axit cyanhydric H−C≡N và trong các nitril R−C≡N). Ngược lại, những tình huống kém bền là khi mà oxi (nguyên tố âm điện nhất) là ở tâm. Không có một ion nào kiểu này trong thực tế. Như vậy độ âm điện của nguyên tử không phải là không có nghĩa.

■ Trường hợp mà nitơ ở vị trí trung tâm có tồn tại: đó là ion isoxianat $[CNO]^-$. Các biểu diễn Lewis khả dĩ nhất là **a)** và **b)**.



H.19. *Biểu diễn Lewis.*
Sự đánh số là tùy ý; nó dựa vào sự sắp xếp các electron theo số nguyên tử tăng dần theo hàng đầu và cột đầu, và sự hoán vị vòng tròn tiếp theo. Các dấu mũi tên hai chiều có nghĩa là cho phép chuyển từ một cấu trúc này sang cấu trúc khác tùy theo là sang phải hay sang trái.

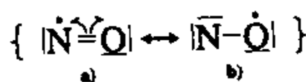
▶ **Để luyện tập: BT. 6, 7, 8, 9 và 10.**

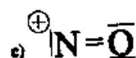
3.2.3. Khả năng phản ứng của các hợp chất

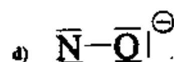
Việc xác định các công thức Lewis của một phân tử hay ion và các điện tích hình thức của chúng cho phép hiểu biết về khả năng phản ứng của chúng. Xét một số ví dụ.

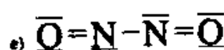
3.2.3.1. Nitơ oxit

Nitơ monoxit NO, có mười một electron hóa trị, không thỏa mãn quy tắc bát tử vì số electron là lẻ (*hình* 20). Các biểu diễn Lewis **a)** và **b)** đều chấp nhận được vì $\sum |C_F| = 0$ cho biết một trong các electron là độc thân; phân tử này do đó là thuận từ.







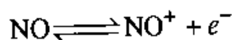


H.20. *Biểu diễn Lewis của monoxit nitơ và các dẫn xuất của nó.*

■ Khả năng phản ứng của oxit nitơ là do khả năng của electron này

• nitơ monoxit tạo ra một cách tự nhiên khi oxy hóa đồng bằng axit nitric, rồi bị oxi hóa tiếp bằng oxi của không khí để tạo ra oxit NO_2 có màu nâu đặc trưng;

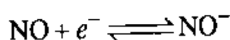
• Sự oxi hóa NO ở pha khí là hiện tượng thông thường. Nó cũng xảy ra trong một số phản ứng oxi hóa khử và tạo ra cation nitrosyl :



$$NO \rightleftharpoons NO^+ + e^-$$

Độ âm điện lớn của oxi làm ta đoán trước được việc lấy một electron của nitơ. Biểu diễn **a)** thể hiện ý này và dẫn đến công thức khả dĩ **c)** như là khả năng tốt nhất để mô tả ion NO^+.

■ Ngược lại phản ứng khử :



$$NO + e^- \rightleftharpoons NO^-$$

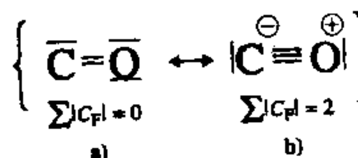
có thể xảy ra không? rõ rằng là biểu diễn **b)** thể hiện tính không bền electron ở lân cận oxi. Vì vậy có thể mô tả ion NO^- bằng biểu diễn **d)**. Tuy nhiên sự tồn tại của NO^- chưa được thực nghiệm xác nhận.

■ Biểu diễn Lewis **e)** giải thích khuynh hướng dime hóa mạnh của oxit NO; phân tử đime N_2O_2 này khá bền, tất cả các nguyên tử ở đây đều có điện tích bằng không. Việc hình thành liên kết N-N mà không phải là O-O khẳng định ưu thế của biểu diễn **a)** cho nitơ monoxit.

3.2.3.2. Cacbon oxit CO

Cacbon monoxit CO là phân tử đẳng electron với đinitơ N_2 ($N_e = 10$). Ngược với N_2, hợp chất CO khá dễ phản ứng vì còn có một momen lưỡng cực định hướng từ cacbon về phía oxi.

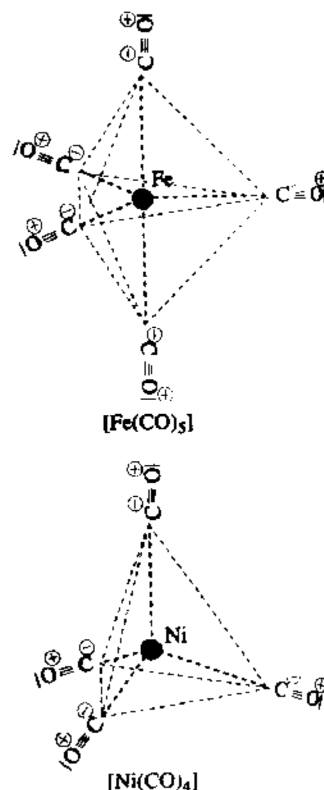
Nếu biểu diễn Lewis ở *hình* 21a không cho phép giải thích khả năng này thì ngược lại (*hình* 21b) gán điện tích hình thức –1 cho cacbon và +1 cho oxi là một biểu diễn hữu ích.



H.21. *Công thức mesome c... monoxit cacbon.*

Phân tử CO thực tế là có thể kết hợp với một kim loại chuyển tiếp bằng một liên kết phối trí. Khi đó, kim loại là chất nhận: Trong hai đôi electron tự do của phân tử CO trong biểu diễn **b)** thì đôi mang bởi cacbon có ưu thế liên kết hơn. Ví dụ kinh điển nhất là trường hợp các kim loại cacbonyl $M(CO)_n$, trong đó số phối trí thỏa mãn quy tắc thập bát tử đối với *M*.

Sắt ([Ar] $3d^6 4s^2$) và niken ([Ar] $3d^8 4s^2$) có tương ứng 8 và 10 electron hóa trị. Chúng thiếu 10 và 8 electron để thỏa mãn quy tắc 18 electron, vì vậy mà chúng tạo ra các phức $Fe(CO)_5$ và $Ni(CO)_4$ (*hình* 22).



H.22. *Hình học các kim loại cacbonyl.*

3.2.3.3. Các gốc

Các gốc như $H_3C^\bullet$ hay $Cl^\bullet$ tạo thành do bị cắt liên kết C–C trong etan $H_3C–CH_3$ hay liên kết Cl–Cl trong điclo đều không bền theo ngôn ngữ Lewis, vì chúng có một electron không cặp đôi. Vì vậy chúng đặc biệt rất dễ phản ứng; ví dụ chúng tham gia vào các phản ứng dây chuyền trong tổng hợp hữu cơ.

3.2.3.4. Axit và bazơ Lewis

Theo định nghĩa Lewis, axit là một thực thể trong đó có một nguyên tử thiếu ít nhất một cặp electron để thỏa mãn quy tắc bát tử. Vì vậy nó thể hiện khuynh hướng tự nhiên là bù đắp cho sự thiếu hụt này.

Axit Lewis là chất nhận một đôi electron.

Đó là trường hợp của nhôm trong nhôm trihiđrua AlH_3 và của bo trong bo triflorua BF_3

Các tính chất axit của BF_3 là đặc biệt thú vị: nó không mang một nguyên tử hiđro nào, cũng không phải là một **axit Bronsted** (mà theo định nghĩa là **chất cho proton** H^+). Ngược lại nó là một axit Lewis.

Theo định nghĩa Lewis, bazơ là chất cho đôi electron.

Đó là trường hợp phân tử amoniac $H_3N|$ vì có thể nhường đôi electron của nó cho axit Lewis BF_3 để tạo ra một kết hợp $H_3N^{\oplus}-^{\ominus}BF_3$. Vì có khả năng nhận proton H^+ để tạo ra ion amoni NH_4^+ nên amoniac cũng là một bazơ theo quan niệm Brönsted. Cũng như vậy đối với mọi bazơ khác

3.2.4. Các thông số liên kết

Liên kết cộng hóa trị, kết hợp hai nguyên tử A và B, biểu thị các tính chất không phụ thuộc vào môi trường. Vì vậy, độ dài liên kết đơn C–C (hay liên kết C–H) hầu như không đổi trong các hợp chất hữu cơ. Và năng lượng để phá các liên kết đó cũng vậy.

Các tính chất đó cộng thêm việc tạo ra một điện trường cục bộ, hợp thành các thông số liên kết.

3.2.4.1. Độ dài liên kết

Độ dài liên kết A-B được định nghĩa là khoảng cách giữa các nguyên tử d_{AB} chia cách các hạt nhân của chúng khi cân bằng. Vì vậy nó phụ thuộc vào kích thước các nguyên tử cô lập. Nghiên cứu các giá trị số ở *bảng* 23 chứng tỏ biến thiên khoảng cách d_{AB} có tương quan với một số yếu tố đơn giản.

A–B	d_{AB}	D_{AB}	A–B	d_{AB}	D_{AB}	A–B	d_{AB}	D_{AB}	A–B	d_{AB}	D_{AB}
H–H*	74	436	H–C	109	415	H–N	101	390	H–O	96	463
H–F	92	570	H–Cl	127	432	H–Br	141	366	H–I	161	298
C–C	154	345	C⩦C	139#	518	C=C	134	615	C≡C	120	812
C–N	147	305	C=N	126	615	C≡N	116	890			
C–O	143	356	C=O	120	743	C≡O	113	1076			
C–F	135	439	C–Cl	177	327	C-Br	194	276	C–I	214	213
N–N	145	159	N=N	125	418	N≡N*	110	945			
N–O	145	210	N=O	110	631						
O–O	147	143	O=O*	121	498	O–F	142	190			
F–F*	142	159	F–Cl	163	251	F–Br	176	250	F–I	191	271
Cl–Cl*	199	243	Cl–Br	214	218	Cl–I	232	211			
Br–Br*	229	193	Br–I	254	179	I–I*	267	151			

H.23. *Độ dài d_{AB} (theo pm) và năng lượng liên kết D_{AB} (theo* kJ.mol^{-1}*) của một số liên kết cộng hóa trị (đơn hoặc bội)* A–B.

Trong bảng này các nguyên tố được xếp theo số thứ tự nguyên tử tăng dần, từ A đến B.

Nếu nhiều liên kết giữa hai nguyên tố A và B, thì chúng được xếp theo độ bội tăng.

(*) Liên kết giữa hai nguyên tử giống nhau trong phân tử hai nguyên tử đồng nhân A_2.

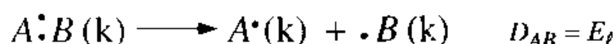
Khoảng cách giữa hai nguyên tử cacbon trong benzen, liên kết C–C *có độ bội là* 1,5.

■ Với hai nguyên tố đã cho A và B, khoảng cách càng ngắn thì độ bội liên kết càng lớn. Khoảng cách d_{cc} trong benzen chứng tỏ liên kết cacbon-cacbon có độ bộ 1,5 là gần với liên kết đôi hơn là liên kết đơn.

■ Khoảng cách d_{AB} kết hợp nguyên tố A với các đồng đẳng của cùng họ tăng khi đi từ trên xuống dưới một cột, nhưng lại giảm theo chiều dài của chu kỳ.

3.2.4.2. Năng lượng liên kết

Năng lượng liên kết E_ℓ, nên gọi là **năng lượng phân ly** D_{AB}, đặc trưng cho năng lượng cần cung cấp để phân ly phân tử AB thành các gốc $A^\bullet$ và $B^\bullet$ theo sơ đồ:



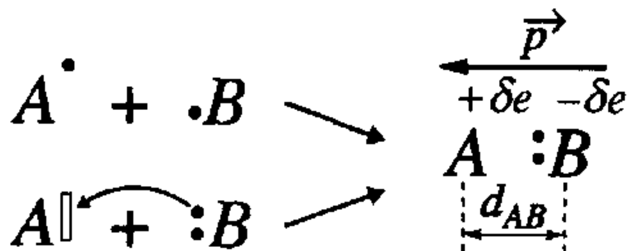
$$A{:}B\,(k) \longrightarrow A^\bullet(k) + {}^\bullet B\,(k) \qquad D_{AB} = E_\ell$$

Các dữ kiện số ở *hình* 23 chứng tỏ rằng năng lượng liên kết cho ta kết luận chính xác về lực tương tác khi kết hợp các nguyên tử và năng lượng đó biến đổi theo hướng ngược với độ dài liên kết d_{AB}. Từ đó có kết luận:

Liên kết A–B càng mạnh thì khoảng cách giữa các hạt nhân d_{AB} càng ngắn; do đó năng lượng liên kết càng lớn.

3.2.4.3. Sự phân cực

Khi các nguyên tử A và B có các độ âm điện khác nhau tham gia vào một hay nhiều cặp liên kết thì các đôi electron không còn là đối xứng nữa đối với hai nguyên tử: dù tạo liên kết bằng cách nào (cộng hoá trị hay phối trí), nó (chúng) đều lại gần nguyên tố âm điện hơn. Cụ thể trong trường hợp tạo liên kết đơn:



Quá trình xảy ra như là sự chuyển electron từ A (trở thành có điện tích $q_A = +\delta e$) về phía B (điện tích $q_B = -\delta e$). Liên kết tạo thành có tính ion một phần. (nó là thuần túy cộng hóa trị khi $\delta = 0$, thuần túy ion khi $\delta = 1$).

Sự tách các điện tích mà không cần điện trường ngoài, tạo ra một **momen lưỡng cực** $\vec{p}$, cộng tuyến với liên kết, định hướng từ cực − đến cực +. Chuẩn của nó được tính bằng tích của điện tích q với khoảng cách d_{AB}:

$$\|\vec{p}\| = q \cdot d_{AB} \qquad \textbf{(IV.7)}$$

Trong hệ đơn vị quốc tế SI, momen lưỡng cực của liên kết ion thuần túy là tích của điện tích nguyên tố ($q = e = 1{,}6.10^{-19}$ C) với khoảng cách giữa các hạt nhân d_{AB} (từ 100 đến 200 pm = 1 đến 2.10^{-10} m) và có cỡ 3.10^{-29} C.m. Đại lượng này rất nhỏ nên thường dùng đơn vị khác là **debye ký hiệu là D** (1 D = $3{,}33.10^{-30}$ C.m).

Mômen lưỡng cực là đại lượng đo được, đặc biệt là ở trạng thái loãng (dung dịch, khí).

Độ ion (hay phần trăm ion) I_{AB} *của liên kết:*

Phần trăm ion I_{AB} *là số đo đặc tính ion của liên kết A–B:*

- *Nó được xác định bằng cách so sánh các momen lưỡng cực thực nghiệm* p_{tn} *và lý thuyết* p_{lt} *của liên kết:*

$$I_{AB} = 100.\frac{p_{tn}}{p_{lt}}$$

- *Theo lý thuyết Pauling nó được biểu thị bằng hệ thức kinh nghiệm giữa độ âm điện của hai nguyên tố:*

$$I_{AB} = 100.\left[1 - \exp - \frac{(\chi(A) - \chi(B))^2}{4}\right]$$

- *Nó liên quan đến* δ*:*

$$I_{AB} = 100.\delta$$

Áp dụng 7

Moment lưỡng cực thực nghiệm của hiđroclorua, phân tử khí với khoảng cách nguyên tử 127,4 pm, *đo được là* $p_{tn} = 1{,}07$D.

Tính momen lưỡng cực lý thuyết của nó khi giả thiết rằng liên kết là thuần túy ion. Từ đó suy ra tính ion của liên kết H–Cl.

Theo giả thiết về liên kết ion thì có sự di chuyển electron từ hiđro sang clo. Với điện tích lý thuyết $q_{lt} = e = 1{,}60.10^{-19}$ C, momen lưỡng cực lý thuyết biểu thị theo debye là:

$$p_{th} = \frac{127{,}4.10^{-12}.1{,}60.10^{-19}}{3{,}33.10^{-30}} = 6{,}12\text{D}$$

Momen lưỡng cực thực nghiệm tương ứng của nó là tích điện tích thực $q' = \delta e$ với khoảng cách $d_{H\text{-}Cl}$. Từ đó phần trăm ion của liên kết H–Cl là:

$$I_{HCl} = 100.\frac{p_{tn}}{p_{lt}} = 100.\frac{1{,}07}{6{,}12} = \mathbf{17{,}5\%}$$

4 Hình học phân tử

(*) Các chữ đầu để viết tắt xuất phát từ thuật ngữ Anh Valence Shell Electronic Pair Repulsions, tên cổ điển của một lý thuyết mà trong tiếng Pháp gọi là Répulsion des Paires Electroniques des Couches de Valence R.P.E.C.V.

4.1. Mở đầu

Công thức nguyên của một chất cho ta biết tổng quát số nguyên tử mà nó có. Biết công thức này là cần thiết nhưng rõ ràng là không đủ để tiên đoán những tính chất của nó, vì nhiều tính chất là suy trực tiếp từ các đặc trưng hình học của phân tử.

Ví dụ, các phân tử oxit và sunfua của hiđro (H_2O , H_2S) có dạng góc cho nên, ở trạng thái lỏng, chúng là dung môi tuyệt vời đối với các chất ion trong khi các chất tương tự chúng như cacbon đioxit CO_2 hay đisulfua CS_2 có dạng thẳng và chỉ dùng làm dung môi cho các phân tử cộng hóa trị. Trong thực tế biết số m nguyên tử *X* kết hợp với nguyên tử trung tâm *A* chưa đủ để xác định cấu trúc của phân tử AX_m vì chính số electron hóa trị tổng cộng N_e mới đóng vai trò quyết định.

Cải tiến mô hình Lewis, thuyết VSEPR(*) dựa trên sự đẩy các cặp electron của những lớp hóa trị cho phép xác định thỏa đáng cấu trúc hình học các phân tử.

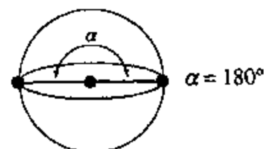
4.2. Lý thuyết VSEPR

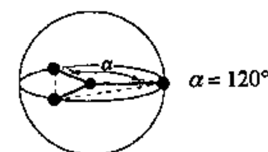
Xuất phát từ ý tưởng đưa ra lần đầu bởi N. Sidgwick và H. Powel là: các cặp electron hóa trị của một nguyên tử luôn đẩy lẫn nhau, R.J. Gillespie đã đưa ra quy tắc tiên đoán sự định hướng các liên kết xung quanh một nguyên tử gọi là *nguyên tử trung tâm* của phân tử hoặc ion.

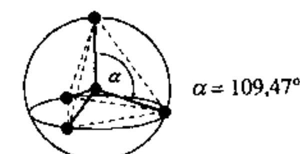
Mô hình Gillespie là một **quá trình suy luận** đơn giản và hiệu quả, dựa trên cơ sở sau:

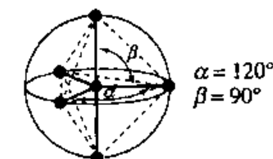
Mọi cặp liên kết và không liên kết và có khi là electron độc thân ở lớp ngoài, đều cư trú một cách thống kê ở cùng một khoảng cách xác định so với hạt nhân, như là chúng được xếp ở trên một bề mặt hình cầu mà nhân nằm ở tâm. Các electron tương ứng đẩy lẫn nhau và định vị ở những vị trí làm cực tiểu hóa lực đẩy electron.

Vì lý do đối xứng, các cặp ở lớp ngoài của nguyên tử trung tâm tạo ra những hình hình học đều mà tùy trường hợp là nội tiếp trong vòng tròn hay trong hình cầu (*hình* 24).







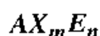




H.24. *Định hướng trong khôn gian của các cặp electron hoặ của electron độc thân xun quanh nguyên tử trung tâm A Trong số các cặp, một số dùn để tạo ra các liên kết đơn hay bộ với các nguyên tử X, các cặ khác có thể không tham gia liê kết và ở dạng cặp tự do.*

Mô hình VSEPR coi rằng một cặp tự do (hay một electron độc thân) cũng được coi như là những liên kết giữa các nguyên tử. Vì trục liên kết không phụ thuộc vào liên kết là đơn hay bội nên chỉ cần biết tổng số nguyên tử liên kết với nguyên tử trung tâm mà không cần biết đến bản chất của các liên kết này.

Trong các điều kiện này, công thức VSEPR của hợp chất biểu thị bằng một cách viết kiểu (**) :



$$AX_mE_n$$

trong đó m là số nguyên tử *X* liên kết với nguyên tử trung tâm và n là số thực thể không liên kết (đôi electron tự do và electron độc thân) mà nó có.

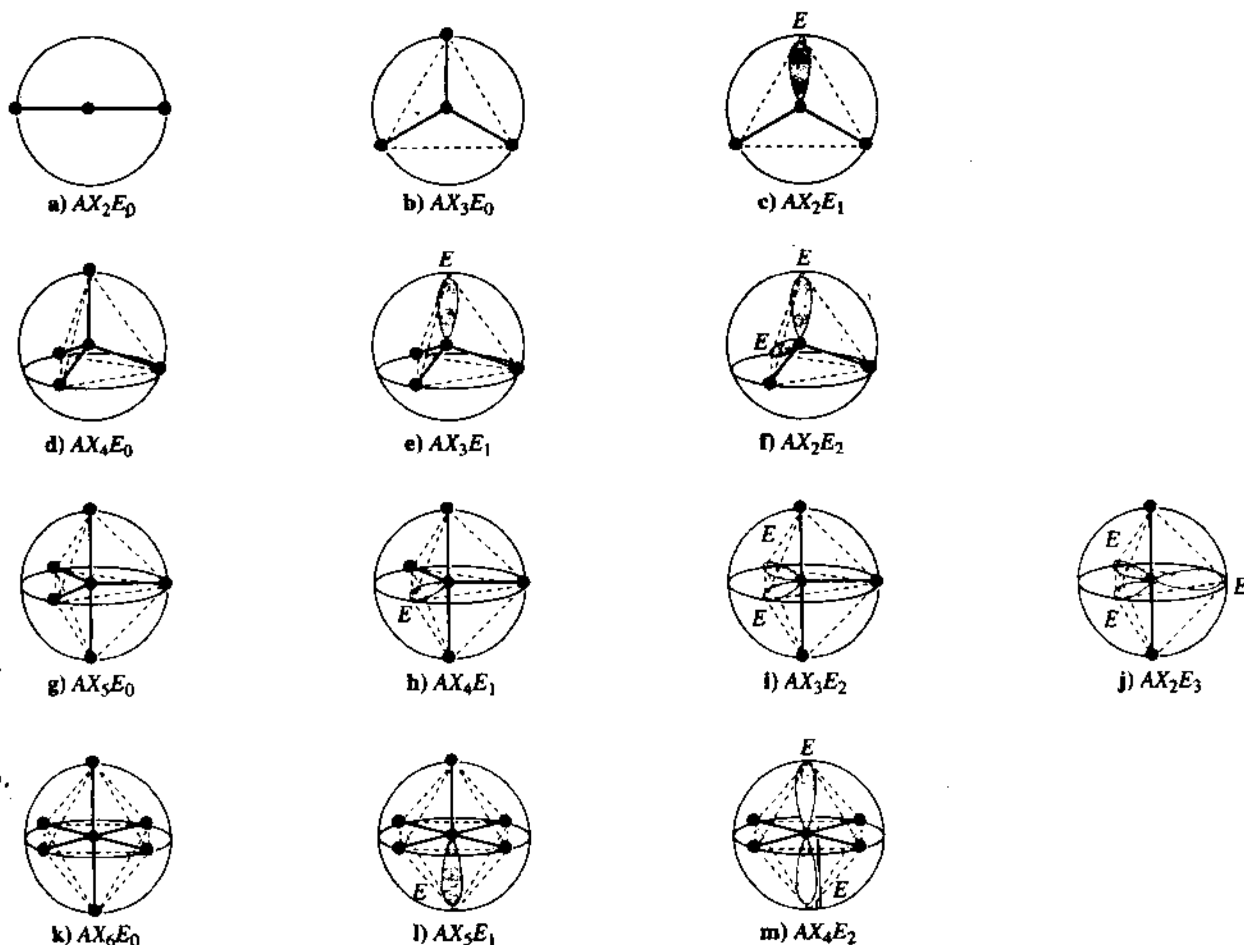
(**) *Để phân biệt công thức hóa học một phân tử AX_m với công thức AX_mE_n của nó công thức này phải luôn luôn mang hệ số của E ngay như nó bằng 0.*

$m + n = 2$: **phân tử thẳng**
$m + n = 3$: **phân tử phẳng tam giác**
$m + n = 4$: **phân tử tứ diện**
$m + n = 5$: **phân tử tháp đôi đáy tam giác**
$m + n = 6$: **phân tử tháp đôi đáy vuông (bát diện)**
$m + n = 7$: **phân tử tháp đôi đáy ngũ giác**

Các thực thể không liên kết có trong cách biểu diễn các phân tử khác nhau nêu ở *hình* 25 có những hướng hoàn toàn xác định, cũng như những nguyên tử ngoài cùng của phân tử (*hình* 26).

m + n	đa diện phối trí X_mE_n	Công thức cấu trúc	sơ đồ đa diện	dạng phân tử AX_m	phân tử liên kết đơn	phân tử liên kết bội
2	đoạn thẳng	AX_2E_0	26a	thẳng	**Be**H_2 **Be**Cl_2	**C**O_2 H**C**N
3	tam giác đều	AX_3E_0	26b	tam giác đều	**B**H_3 **Al**Cl_3	**S**O_3, **N**O_3^- H**Cl**O_2
		AX_2E_1	26c	gấp khúc	**Sn**Cl_2	**S**O_2, **N**O_2 **N**OCl
4	tứ diện	AX_4E_0	26d	tứ diện	**C**H_4 **N**H_4^+	**S**O_4^{2-} **P**OCl_3
		AX_3E_1	26e	tháp đáy tam giác	**N**H_3 **O**H_3^+	**S**OBr_2 **Cl**O_3^-
		AX_2E_2	26f	gấp khúc	**O**F_2 **N**H_2^-	**Cl**O_2^-
5	tháp đôi ba phương	AX_5E_0	26g	tháp đôi ba phương	**P**Cl_5 **As**F_5	**S**OF_4 **Fe**$(CO)_5$
		AX_4E_1	26h	tứ diện không đều	**I**F_4^+ **Te**Cl_4	**I**OF_3 **Xe**F_2O_2
		AX_3E_2	26i	dạng T	**Br**F_3 **I**$Cl_2(C_6H_5)$	–
		AX_2E_3	26j	thẳng	I_3^- **Xe**F_2	–
6	bát diện	AX_6E_0	26k	bát diện	**S**F_6	**I**F_5O $[IO_2(OH)_4^-]^-$
		AX_5E_1	26l	tháp đáy vuông	**Br**F_5 **Sb**Cl_5^-	**Xe**F_4O
		AX_4E_2	26m	vuông	**I**Cl_4^- **Xe**F_4	–

H.25. *Các đặc tính cấu trúc của một số phân tử AX_m.*
Nguyên tử trung tâm của phân tử AX_m được ghi bằng chữ nét đậm.



H.26. *Biểu diễn không gian của cấu trúc các phân tử* AX_m.

Việc tìm công thức AX_mE_n được thực hiện đơn giản : dùng sơ đồ Lewis, tính số nguyên tử X liên kết với A và số đôi tự do hay số electron độc thân có ở nguyên tử A.

Áp dụng 8

Dự đoán hình học các chất HClO, NO_2^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, OCN^- *mà các công thức Lewis đã được xác định trước.*

■ **Axit hypocloro HClO** (*hình* 5)

Nguyên tử oxi đặt ở vị trí trung tâm được nối với hai nguyên tử và mang hai đôi electron tự do. Công thức VSEPR của nó có dạng AX_2E_2. Với $m + n = 4$, đa diện phối trí là tứ diện (*hình* 25), phân tử có dạng gẫy khúc như ở sơ đồ *hình* 26f.

■ **Ion nitrit NO_2^-** (*hình* 11)

Ion này chấp nhận các dạng mesome. *Hình* 26b và 26c mô tả các biểu diễn Lewis khả dĩ nhất cho ion này. Nitơ liên kết với hai nguyên tử oxi và mang một đôi tự do. Công thức VSEPR của nó là AX_2E_1. Với $m + n = 3$, đa diện phối trí của nó là một tam giác đều (*hình* 25).

Phân tử có dạng gấp khúc như sơ đồ *hình* 26c.

■ **Ion cacbonat CO_3^{2-}** (*hình* 14)

Trong lai hóa cộng hưởng, nguyên tử cacbon kết hợp với ba nguyên tử và không có một cặp tự do nào. Công thức VSEPR là AX_3E_0. Với $m + n = 3$ đa diện phối trí của nó là một tam giác đều (*hình* 26b).

■ **Ion sunfat SO_4^{2-}** (*hình* 18)

Như ta đã biết (*xem áp dụng* 5 và §3.2.2.4) lai hóa cộng hưởng mang bốn liên kết S–O tương đương. Với công thức VSEPR là AX_4E_0, nguyên tử lưu huỳnh có đa diện phối trí tứ diện. Cấu trúc của nó cũng là tứ diện (*hình* 26d)

■ **Ion xianat OCN^-** (*hình* 19)

Các dạng mesome khả dĩ nhất của nó là các biểu diễn 19*h* và 19*i*, nguyên tử cacbon kết hợp với hai nguyên tử khác và không tạo ra một đôi tự do nào: vậy nó có công thức AX_2E_0. Đa diện phối trí là một đoạn và ion là thẳng (*hình* 26a).

4.3. Các hệ quả cấu trúc

4.3.1. Góc liên kết

Các cặp electron xung quanh nguyên tử trung tâm không phải là luôn luôn tuyệt đối tương đương với nhau.

■ **Lực đẩy electron khác nhau tùy theo các đôi electron tham gia.**

Do lực hút của hạt nhân của nguyên tử *X*, một cặp liên kết luôn luôn ở xa nguyên tử trung tâm hơn là một cặp tự do (hay không liên kết). Các tương tác electron luôn luôn đẩy nhau nên tương tác giữa hai cặp tự do quan trọng hơn là giữa hai cặp liên kết; tương tác giữa một cặp tự do và một cặp liên kết do đó là trung gian giữa các loại trên, vì vậy:

Các tương tác đẩy nhau được phân lớp như sau:

đẩy không liên kết/ không liên kết > đẩy không liên kết/ có liên kết > đẩy liên kết/ liên kết.

Trong thực tế, **sự có mặt một đôi không liên kết** kéo theo một **biến dạng** góc do sự cạnh tranh giữa **tính đẩy** của đôi electron (cảm ứng một momen lưỡng cực) và tương tác giữa các nguyên tử. Tính đẩy này là ưu thế và gây nên một **biến đổi** góc so với giá trị lý thuyết của nó. Một hệ quả quan trọng về cấu trúc là:

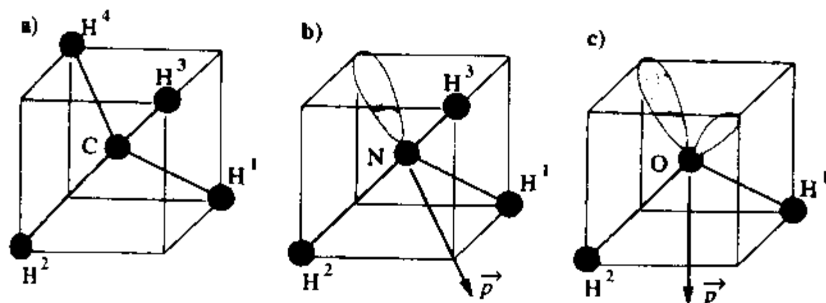
Một đôi tự do gây ra việc mở rộng góc liên kết E–A–X và khép góc liên kết X–A–X.

Ví dụ 1: Các phân tử CH_4, NH_3 và OH_2 (*hình* 27) có công thức VSEPR tương ứng là AX_4E_0, AX_3E_1 và AX_2E_2 đều có giá trị $m + n = 4$. Chúng có cấu trúc tứ diện (*hình* 25). Sự tăng lực đẩy do các cặp tự do làm giảm góc H–A–H.

Trong CH_4 (*hình* 27a), không có một cặp tự do nào, góc H–C–H là $\alpha = 109{,}47°$. Cấu trúc thực tế là tứ diện đều.

• Trong NH_3 (*hình* 27b), vị trí của H^4 không bị chiếm nữa. Khi đó đôi tự do *E* xuất hiện trên nguyên tử nitơ trong cấu trúc Lewis của amoniac chiếm vị trí còn trống này, tạo cho amoniac một cấu trúc hình tháp. Sự đẩy của đôi không liên kết/ đôi liên kết E–H là lớn hơn sự đẩy của đôi liên kết/ đôi liên kết N–H, góc H–N–H khép lại còn $\alpha = 107^0$.

• Trong OH_2 (cách viết này dùng thay cách viết thông thường để nói rằng nguyên tử trung tâm là oxi), các nguyên tử H^3 và H^4 không có (*hình* 27c). Hướng của chúng là hướng của các đôi tự do của nguyên tử oxi. Góc H–O–H giảm xuống chỉ còn $\alpha = 104,5^0$.



H.27. *Các phân tử tứ diện* : **a)** CH_4 ; **b)** NH_3 ; **c)** OH_2.

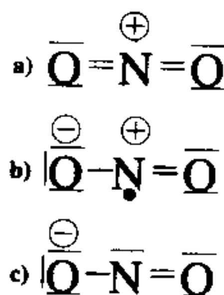
■ **Một electron tự do đẩy yếu hơn một cặp electron.**

Ví dụ 2: Nitơ dioxit NO_2 *và các ion dẫn xuất của nó là* NO_2^+ *và* NO_2^- (*hình* 28)

• Ion nitroni NO_2^+ có công thức VSEPR kiểu AX_2E_0. Ion này có một cấu trúc thẳng hoàn hảo, với một góc O–N–O là $\alpha = 180^0$ (*hình* 28a).

• Phân tử NO_2 (*hình* 28b) và ion nitrit NO_2^- (*hình* 28c) cả hai có công thức VSEPR kiểu AX_2E_1, tương ứng với góc O–N–O lý thuyết là $\alpha = 120^0$.

Đôi không liên kết ở nitơ trong NO_2^- đẩy mạnh hơn electron duy nhất ở nitơ trong NO_2. Góc O–N–O ở NO_2^- khép lại nhiều hơn so với ở NO_2 (115^0 so với 134^0).

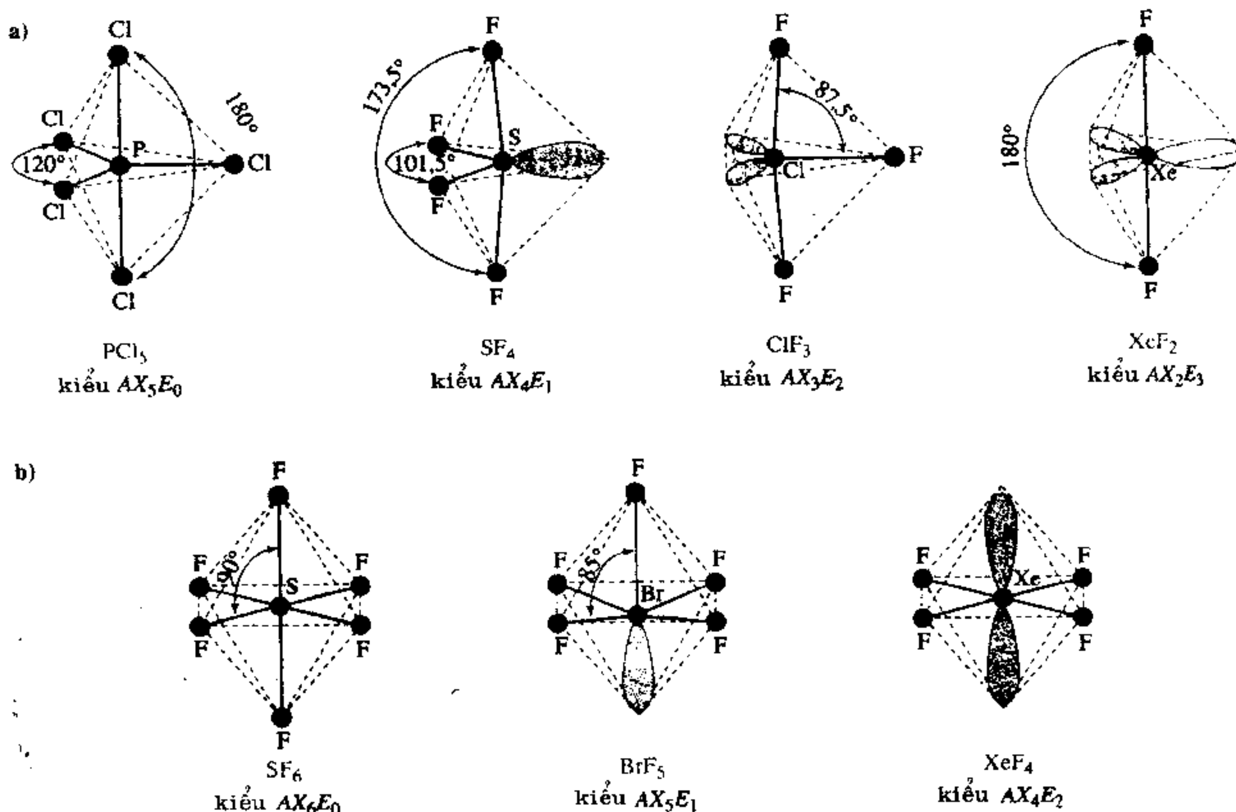


H.28. *Các dẫn xuất oxi hóa c... nitơ:* **a)** NO_2^+ ; **b)** NO_2 ; **c)** NO_2^-

■ Trong trường hợp **các dạng mesome hình học** của các chất suy từ **lai hóa cộng hưởng** tương ứng với các công thức Lewis khả dĩ nhất. Điều đó minh họa ở *áp dụng* 8. Như vậy, ion sunfat SO_4^{2-} là tứ diện với bốn góc O–S–O đều là $\alpha = 109,47^0$ và ion cacbonat CO_3^{2-} là tam giác với ba góc đều là $\alpha = 120^0$; điều này chứng tỏ các liên kết đều tương đương nhau

■ Tóm lại, các **quy tắc Gillespie** cho phép **xác định dạng** phân tử, **nhưng** vì chỉ là gần đúng nên **không** cho phép xác định **giá trị chính xác các góc liên kết** so với xác định bằng thực nghiệm. Tuy nhiên nó dự đoán được sự **biến đổi tương đối** các góc X–A–X của một dãy hợp chất.

Hình 29 là ví dụ về giá trị thực của các góc xác định được ở một số khí halogenua AX_m với cấu trúc tháp đôi (*hình* 29a) hoặc bát diện (*hình* 29b).



H.29. *Góc liên kết trong một số phân tử khí halogenua của các nguyên tố khối p với cấu trúc:* **a)** *tháp đôi,* **b)** *bát diện.*

▶ **Để luyện tập : BT.11 và 12.**

4.3.2. Phân cực phân tử

Một hệ quả trực tiếp nữa của dạng các phân tử là tạo ra sự phân cực, một số được gọi là **phân tử phân cực**, số khác gọi là **phân tử không phân cực**.

Như đã biết ở *mục* 3.2.4.3, liên kết A–B có một phần tính ion, đặc trưng bằng momen lưỡng cực $\vec{p}$, khi hai nguyên tử có độ âm điện khác nhau.

Tính chất này có ở tất cả *m* liên kết của phân tử AX_m. Khi đó momen lưỡng cực của phân tử là tổng các momen lưỡng cực riêng $\vec{p_i}$:

$$\vec{p}(AX_m) = \sum_{i=1}^{m} \vec{p_i}$$

Momen lưỡng cực là đại lượng vectơ, tổng này có thể, tùy trường hợp, là bằng không hoặc khác không.

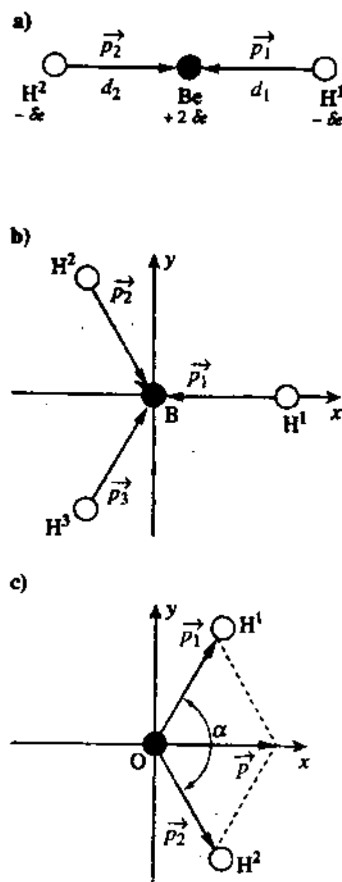
4.3.2.1. Phân tử không phân cực

Một phân tử được coi là không phân cực khi nó không có một momen lưỡng cực vĩnh cửu. Tính chất này hiển nhiên đối với phân tử hai nguyên tử đồng nhân X_2, liên kết X–X tạo ra từ hai nguyên tử giống nhau nên không phân cực.

Cũng như vậy đối với những phân tử đối xứng AX_m. Ta xét hai ví dụ: phân tử thẳng BeH_2 (*hình* 30a) và phân tử tam giác BH_3 (*hình* 30b):

■ Hiđro âm điện hơn Beri ($\chi(H) = 2{,}20$, $\chi(Be) = 1{,}57$). Trong BeH_2 hai liên kết đều phân cực, mỗi hiđro có một điện tích là $q_H = -\delta e$. Liên kết $Be-H^1$ đặc trưng bằng mômen lưỡng cực $\overrightarrow{p_1}$ định hướng theo chiều từ $H^1 \rightarrow Be$. Cũng vậy với momen lưỡng cực $\overrightarrow{p_2}$ của liên kết $Be - H^2$. Hai véc tơ này có môđun $p_i = \delta e \, . \, d_i$ ngược dấu. Momen tổng $\vec{p} = \overrightarrow{p_1} + \overrightarrow{p_2}$ do đó bằng không và phân tử là không phân cực

■ Hiđro cũng âm điện hơn Bo ($\chi(B) = 2{,}04$), trong BH_3 mỗi liên kết trong ba liên kết $B - H^i$ xác định một momen lưỡng cực $\overrightarrow{p_i}$, định hướng theo chiều $H^i \rightarrow B$. Vì phân tử BH_3 là phẳng và các góc đều là 120^o nên dễ dàng thấy là $\vec{p} = \overrightarrow{p_1} + \overrightarrow{p_2} + \overrightarrow{p_3} = \vec{0}$.



H.30. *Momen lưỡng cực của các phân tử :* **a)** BeH_2; **b)** BH_3; **c)** OH_2.

4.3.2.2. Phân tử phân cực

Trong nhiều trường hợp, các phân tử thể hiện một momen lưỡng cực vĩnh cửu vì các trọng tâm điện tích dương và âm không trùng với nhau.

Ví dụ đó là các trường hợp phân tử nước với khoảng cách giữa các hạt nhân d_{OH} là 95,7 pm và góc H – O – H là $104{,}5^o$ do đó có momen lưỡng cực vĩnh cửu với momen là $p = 1{,}85$ D đo được ở trạng thái hơi.

Momen lưỡng cực thực nghiệm biểu thị sự đóng góp của các momen lưỡng cực riêng; nó là tổng của bốn số hạng mà hai là do mỗi liên kết O–H, còn hai là do những đôi electron tự do. Hai đại lượng này không thể đánh giá được vì không biết được điện tích thực và khoảng cách thực giữa các điện tích đó. Ta bỏ qua chúng trong tính toán sau.

Hiđro là nguyên tố có độ âm điện nhỏ hơn của oxi ($\chi(O) = 3{,}44$). Độ phân cực của liên kết O – H trong trường hợp này là theo hướng $O \rightarrow H^i$. Theo cách tính như *hình* 30c, momen lưỡng cực tổng cộng là: $\vec{p} = \overrightarrow{p_1} + \overrightarrow{p_2}$. Các thành phần của nó có các giá trị:

$$p_x = p_{1x} + p_{2x} = p_1 \cos\frac{\alpha}{2} + p_2 \cos\frac{\alpha}{2} = 2p_1 \cos\frac{\alpha}{2}$$

$$p_y = p_{1y} + p_{2y} = p_1 \sin\frac{\alpha}{2} - p_2 \sin\frac{\alpha}{2} = 0$$

Momen lưỡng cực được mang trên đường phân giác của góc H – O – H.

Tính đến những đặc tính hình học của phân tử này, ta được:

$$p_1 = \frac{1{,}85}{2.\cos 52{,}25} = 1{,}51\,D$$

Momen lưỡng cực lý thuyết P_{lt} của liên kết O – H khi giả thiết liên kết là hoàn toàn ion là:

$$P_{lt} = \frac{95{,}7.10^{-12}.1{,}60.10^{-19}}{3{,}33.10^{-30}} = 4{,}60\,D$$

Như vậy phần trăm ion là: $I_{H-O} = 32{,}8\%$ đối với liên kết hiđro-oxi. Một phương pháp tính khác (liên quan đến hiệu các độ âm điện của hai nguyên tố) cho giá trị $I_{H-O} = 31{,}9\%$. Điều này xác nhận cách tính theo momen lưỡng cực.

▶ **Để luyện tập: BT.13 và 18.**

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ MÔ HÌNH LEWIS

I - Các định nghĩa

• *Liên kết cộng hóa trị:* (Các) cặp electron liên kết hai nguyên tử bằng cách dùng chung đôi electron hóa trị đến từ hai nguyên tử hay chỉ từ một nguyên tử.

• *Quy tắc bát tử:* Các nguyên tử của một phân tử cùng chia nhau những đôi electron cần thiết để có được octet của chúng (riêng H chỉ có một đôi).

Số x liên kết cộng hóa trị mà một nguyên tử có thể tạo ra phụ thuộc trực tiếp vào số electron hóa trị N_v của nó: $x = 8 - N_v$.

• *Quy tắc thập bát tử :* Từ chu kỳ 4 trở đi ($Z > 18$), mỗi nguyên tử có xu hướng tạo ra các đôi electron cộng hóa trị sao cho nó có được 18 electron ở lớp hóa trị.

Từ chu kỳ 4, số x' liên kết cộng hóa trị mà một nguyên tử có thể tạo ra bằng: $x' = 18 - N_v$.

II - Chất có liên kết định vị

• *Biểu diễn Lewis:* cách viết tượng trưng, cần theo một số bước:

- Đếm tổng số electron hóa trị N_e của chất nghiên cứu;
- Tập hợp các ký hiệu hóa học của các nguyên tử dựa vào các tính chất hóa học đã biết;
- Tạo ra các liên kết đơn giữa các nguyên tử trung tâm và mỗi nguyên tử lân cận nó;
- Hoàn thành octet của mỗi nguyên tử bên ngoài bằng cách thêm các đôi electron cần thiết;
- Phân bố tất cả các đôi electron còn lại (và cả electron độc thân khi N_e là lẻ) cho các nguyên tử trung tâm.
- Tạo ra các liên kết bội nếu các nguyên tử trung tâm chưa đủ 8 electron.
- Xác định điện tích hình thức cho mỗi nguyên tử với điều kiện tổng của chúng phải bằng điện tích của chất đó.

• *Điện tích hình thức:* Kết quả so sánh số điện tích biểu kiến N_a và số điện tích thực N_v của các electron hóa trị của một nguyên tử: $C_F = e.(N_v - N_a)$, trong đó N_a được xác định khi coi mọi cặp liên kết đều do sự tham gia đều nhau của hai nguyên tử liên kết, các electron của một đôi tự do chỉ thuộc về nguyên tử của nó.

Tổng điện tích hình thức của các nguyên tử hợp thành một chất hoá học luôn luôn bằng điện tích tổng cộng của chất này:

$$\sum C_F = 0 \text{ đối với mỗi phân tử}$$

$$\sum C_F = q = z \cdot e \text{ đối với ion có điện tích } q = z \cdot e$$

• Độ không no (không bão hóa) N_I : Tổng số liên kết bội và/ hoặc số vòng có trong phân tử, là hàm của số n^{IV}, n^{III}, n^{I} của các nguyên tử hóa trị bốn, hóa trị ba và hóa trị một:

$$N_I = \frac{2n^{IV} + n^{III} - n^{I} + 2}{2}$$

III - Chất có liên kết không định vị

• *Nguyên lý mesome:* Tập hợp các biểu diễn Lewis mô tả một chất hóa học ; chỉ khác nhau ở sự phân bố các electron xung quanh các hạt nhân, là tập hợp những dạng mesome. Các biểu diễn này hợp thành những công thức giới hạn hay công thức mesome; đó là những cấu trúc cộng hưởng.

• *Công thức Lewis khả dĩ nhất:* Các biểu diễn Lewis biểu thị các cấu hình bền nhất của một phân tử hay một ion là các biểu diễn mà tổng các giá trị tuyệt đối điện tích hình thức là cực tiểu. Các công thức Lewis là khả dĩ nhất nếu gán điện tích âm cho nguyên tử âm điện nhất và điện tích dương cho nguyên tử kém âm điện nhất.

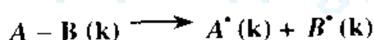
• *Lai hóa cộng hưởng:* Cấu trúc thực của một ion hay phân tử, là cấu trúc trung gian giữa mọi công thức mesome.

• *Hệ liên hợp:* Kết hợp mà các đôi tự do (cặp electron π) tham gia vào cộng hưởng π. Thứ tự của liên hợp là: ...–A=B–C=D–...

Theo tiêu chí tính thơm của Hückel thì hệ thơm là hệ mạch cacbon (hoặc có dị nguyên tử), chứa $(4n + 2)$ electron không định vị, tham gia vào những liên kết liên hợp bởi cộng hưởng π trên n vòng phẳng kề nhau.

IV - Các đặc trưng của liên kết

• *Năng lượng liên kết E_l (hay năng lượng phân ly D_{AB}):* năng lượng cần phải cung cấp cho hệ ở trạng thái khí để phân ly phân tử AB thành hai nguyên tử A và B và tạo nên hai gốc $A^{\bullet}$ và $B^{\bullet}$;



$$A - B\,(k) \longrightarrow A^{\bullet}\,(k) + B^{\bullet}\,(k)$$

Liên kết $A - B$ càng mạnh khi khoảng cách giữa các hạt nhân d_{AB} càng ngắn; năng lượng liên kết D_{AB} do đó sẽ càng lớn.

• *Tính axit- bazơ Lewis:* Sự chuyển electron giữa hai chất do khả năng phản ứng hóa học của các cặp electron tự do. Axit là chất nhận một đôi electron, bazơ là chất cho.

• *Momen lưỡng cực:* Đại lượng vectơ biểu thị sự phân cực liên kết $A - B$, định hướng từ cực âm đến cực dương và có chuẩn $\| \vec{p} \| = q \,.\, d_{AB}$ (với q là điện tích chuyển giao và d_{AB} là khoảng cách hai hạt nhân).

Tính ion, hay phần trăm ion I_{AB}, của liên kết $A - B$ phụ thuộc các momen lưỡng cực p_{tn} và lý thuyết p_{lt} :

$$I_{AB} = 100 \,.\, \frac{p_{tn}}{p_{lt}}$$

■ HÌNH HỌC PHÂN TỬ

I - Mô hình VSEPR

• *Nguyên lý:* Mọi cặp liên kết và không liên kết (đôi electron tự do hay electron độc thân) của lớp ngoài đều cư trú thống kê ở cùng một khoảng cách đến hạt nhân, trên bề mặt một quả cầu mà hạt nhân nằm ở tâm. Các electron tương ứng sẽ ở vị trí xa nhau nhất để lực đẩy giữa chúng là nhỏ nhất.

• *Công thức VSEPR:* công thức tượng trưng AX_mE_n, m nguyên tử X liên kết với nguyên tử trung tâm và n thực thể không liên kết (đôi electron hay electron độc thân). Tổng $(m + n)$ xác định hình học của phân tử :

$(m + n) = 2$ phân tử thẳng

$(m + n) = 3$ phân tử phẳng tam giác

$(m + n) = 4$ phân tử tứ diện

$(m + n) = 5$ phân tử tháp đôi đáy tam giác

$(m + n) = 6$ phân tử tháp đôi đáy vuông (hay bát diện)

$(m + n) = 7$ phân tử tháp đôi đáy ngũ giác

II - Các hệ quả cấu trúc

• *Tiêu chí so sánh*

1 – Lực đẩy electron giữa các đôi được xếp như sau:

không liên kết / không liên kết > không liên kết / liên kết > liên kết / liên kết

2 – Một electron độc thân đẩy yếu hơn một đôi.

3 – Trong trường hợp các dạng mesome thì hình học của một chất chính là hình học của sự lai hóa cộng hưởng khả dĩ nhất.

• *Góc liên kết:* Sự có mặt các đôi không liên kết ở nguyên tử trung tâm của phân tử AX_m nói chung kéo theo một biến dạng phân tử. (Các) đôi không liên kết chiếm thể tích lớn hơn thể tích của một cặp liên kết do đó làm mở góc liên kết $E–A–X$ và làm khép góc liên kết $A–X–A$.

• *Phân cực hóa phân tử :* phân tử là phân cực khi các trung tâm điện tích dương và âm không trùng với nguyên tử trung tâm A; đó là trường hợp khi A mang các ligan X và X' khác nhau, hoặc mang các đôi electron không liên kết (trừ trường hợp các cấu hình AX_2E_3 và AX_4E_2).

Bài tập

Sinh viên PTSI chỉ phải làm các bài tập 1, 2, 3, 4, 5, 11, 12, 13 và 17.

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Tính ion

Chỉ rõ và giải thích tính chất ion của các chất sau dựa vào độ âm điện Pauling của các nguyên tố (*xem chương 3, hình 11*).

1) canxi oxit	2) cacbon đioxit
3) wonfram trioxit	4) natri clorua
5) oxi điflorua	6) nhôm triclorua
7) beri nitrua	8) gali photphua
9) bo cacbua	

2 Hợp chất ion

Viết công thức hóa học khả dĩ của các hợp chất sau và biểu diễn Lewis của các ion tương ứng:

1) cesi florua	2) liti oxit
3) bari clorua	4) ytri sunfua
5) magie nitrua	6) nhôm cacbua

3 Hợp chất cộng hóa trị

Viết các công thức Lewis của các hợp chất cộng hoá trị sau và chỉ rõ nguyên tố trung tâm có tuân theo quy tắc bát tử không:

1) bo tribromua BBr_3 ;

2) hiđro peoxit H_2O_2 ;

3) cacbon tetraclorua CCl_4 ;

4) iot clorua ICl;

5) hiđroxylamin NH_2OH ;

6) iot triclorua ICl_3 ;

7) nhôm nitrua AlN;

8) xenon trioxit XeO_3 ;

9) photgen $COCl_2$.

4 Cộng hóa trị trong các ion

Viết công thức Lewis của các ion sau:

1) ion photphoni PH_4^+ ;

2) ion hypobromit BrO^- ;

3) ion tetrahiđroborat BH_4^- ;

4) ion xianua CN^- ;

5) ion peoxit O_2^{2-} ;

6) ion hiđrazini $N_2H_5^+$;

5 Tìm đồng phân

Tính số không bão hòa N_I thường giúp ta hiểu cấu trúc khai triển của hợp chất. Hãy nhận dạng các chất hữu cơ tương ứng với các công thức nguyên sau:

1) C_4H_8 ; 2) $BrC_7H_5O_2$; 3) $C_{16}Cl_2H_{35}NOS$.

6 Cộng hưởng

Viết các biểu diễn Lewis điển hình khi cho rằng có sự cộng hưởng ở mỗi ion:

1) peclorat ClO_4^- ;	2) clorat ClO_3^- ;
3) nitrat NO_3^- ;	4) hiđrophotphat HPO_4^{2-} ;
5) nitrua N_3^- ;	6) thioxianat SCN^- ;

7 Lai hóa cộng hưởng

Biểu diễn lai hóa cộng hưởng đặc trưng cho mỗi chất sau:

1) O_3 ; 2) SO_2 ; 3) NO_2^- .

8 Điện tích hình thức

Tính điện tích hình thức ở mỗi nguyên tử trong các dẫn xuất oxi sau đây của lưu huỳnh.

Từ đó suy ra các công thức Lewis khả dĩ nhất

1) SO_3 : a) $O{-}S({-}O){-}O$ b) $O{=}S({=}O){=}O$ c) $O{=}S({-}O){-}O$

2) SO_3^{2-} : a) $[O{-}S({-}O){-}O]^{2-}$ b) $[O{=}S({=}O){=}O]^{2-}$ c) $[O{=}S({-}O){-}O]^{2-}$

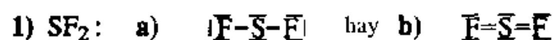
3) HSO_3^- : a) $[O{=}S({-}O){-}O{-}H]^{-}$ b) $[O{=}S({=}O){-}O{-}H]^{-}$ c) $[O{-}S({-}O){-}O{-}H]^{-}$

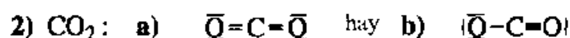
4) HSO_4^- : a) $[O{-}S({-}O)({-}O){-}O{-}H]^{-}$ b) $[O{=}S({=}O)({-}O){-}O{-}H]^{-}$ c) $[O{=}S({=}O)({=}O){-}O{-}H]^{-}$

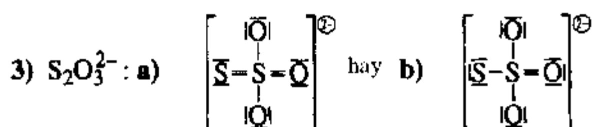
5) H_2SO_4 : a) $H{-}O{-}S({-}O)({-}O){-}O{-}H$ b) $H{-}O{-}S({-}O)({=}O){-}O{-}H$ c) $H{-}O{-}S({=}O)({=}O){-}O{-}H$

9 Công thức Lewis ưu thế

Trong hai biểu diễn Lewis, biểu diễn nào là ưu thế đối với lai hóa cộng hưởng?







10 Nitơ protoxit

Tìm xem trong số các công thức Lewis có thể thì công thức nào mô tả protoxit nitơ N_2O đúng nhất?

11 Photpho clorua

Photpho pentaclorua tồn tại dưới dạng ion PCl_4^+ và PCl_6^- ở trạng thái rắn và ở dạng phân tử PCl_5 ở trạng thái khí.

1) Xác định hình học của ba dẫn xuất clo trên nhờ mô hình VSEPR.

2) Viết các góc liên kết Cl–P–Cl trong các chất đó.

12* Cấu trúc phân tử

Phương pháp VSEPR tiên đoán về hình học của số lớn các phân tử và ion, và phù hợp tốt với thực nghiệm.

1) Xác định hình học các phân tử và ion sau bằng cách ghép chúng theo các kiểu AX_mE_n (nguyên tử trung tâm được gạch ở dưới):

BCl_3	BeF_2	BeF_4^{2-}	BrF_3	CCl_3H	CF_2O
$COCl_2$	CO_3^{2-}	COS	CS_2	Cl_3^-	ClO_2^-
ClO_3^-	ClO_4^-	GaI_3	GeH_4	$HgCl_2$	$IClBr^-$
ICl_2^-	ICl_3	ICl_4^-	IF_5	IF_2O_2	I_3^+
I_3^-	IO_4^-	MgF_2	NF_3	NFO	NH_2^-
$NOBr$	NON	NO_2^+	NO_2^-	$O(CH_3)_2$	O_3
PBr_4^+	PCl_3	PF_3Cl_2	PF_5	PF_6^-	PO_4^{3-}
SF_5Cl	SCl_2	SCl_4	$SOCl_2$	SO_3^{2-}	$[SO_3S]^{2-}$
SeO_3^{2-}	XeF_2	XeF_4	XeF_2O_2	XeO_3	XeO_4

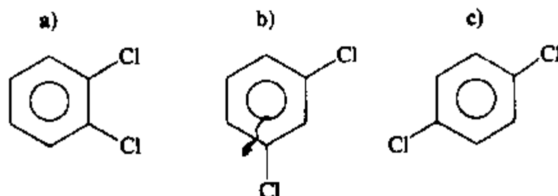
2) Hãy nhận dạng các chất phân cực.

13 Momen lưỡng cực

Điclorobenzen $C_6H_4Cl_2$ tồn tại dưới ba dạng **a)**, **b)**, **c)** khác nhau ở vị trí tương đối của hai nguyên tử clo trên vòng benzen.

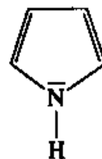
1) Xác định tính phân cực của ba dạng này.

2) Nhận dạng chất có momen lưỡng cực lớn nhất. Biểu thị giá trị của nó theo momen lưỡng cực *p* của liên kết C–Cl.



VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC

14* Pyrol



1) Viết các công thức mesome giới hạn của phân tử pyrol ở bên. Từ đó suy ra biểu diễn không định vị bằng cách làm xuất hiện các điện tích.

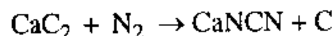
2) Biện luận tính phân cực bằng cách xét sự phân cực tương đối của các liên kết khác nhau.

3) So sánh kết quả này với momen lưỡng cực tiên đoán cho phân tử tetrahiđro pyrol thu được bằng cách hiđro hóa hoàn toàn phân tử pyrol.

4) Biện luận các khả năng proton hóa phân tử pyrol.

15** Xianamit

Tác dụng của đinitơ lên canxi cacbua ở 1100°C tạo ra canxi xianamit CaNCN, theo một phản ứng tỏa nhiệt:



$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaNCN + C$$

Canxi xianamit chứa ion xianamit $[NCN]^{2-}$; bằng cách thủy phân nó tạo ra xianamit có công thức H_2NCN. Chất này đime hóa trong dung dịch kiềm thành đixianamit $(H_2N)_2CNCN$. Cách viết công thức trên gợi ý các nguyên tử liên kết. Các cấu trúc đều không vòng.

1) Hãy viết một biểu diễn Lewis và một hình học cho:

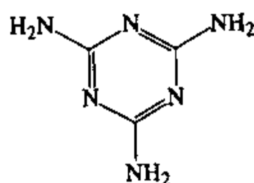
a) ion xianamit $[NCN]^{2-}$;

b) xianamit H_2NCN;

c) dixianamit $(H_2N)_2CNCN$.

2) Hãy viết những dạng mesome của dixianamit. Suy ra các hệ quả về hình học của phân tử.

3) Dicyanamid có thể chuyển được sang dạng melamin mà công thức là:



a) Hãy viết các công thức mesome của melamin.

b) Nhận dạng và giải thích các nhóm nguyên tử cùng mặt phẳng.

c) Xác định đặc tính riêng của phân tử này.

16** Nitơ đioxit

Nitơ đioxit, khí độc mầu nâu đỏ, là chất thuận từ. Khi làm lạnh chậm, nó hóa lỏng mầu nâu rồi sáng dần và cuối cùng thành một chất rắn không mầu. Đó là đinitơ tetraoxit nguyên chất.

1) Viết hai kiểu công thức Lewis có thể về nitơ đioxit, electron độc thân được luân phiên đặt trên nguyên tử nitơ hoặc trên một nguyên tử oxi.

2) Từ các công thức mesome viết ba công thức khai triển khả dĩ của N_2O_4.

3) Ba dạng này tồn tại ở pha lỏng, dạng chủ yếu tương ứng với sự tồn tại một liên kết nitơ - nitơ.

a) Chứng minh rằng liên kết này yếu hơn ở liên kết tương tự trong hiđrazin $NH_2 - NH_2$.

b) Suy ra biến thiên khoảng cách N–N khi chuyển từ N_2O_4 sang N_2H_4.

4) Ở trạng thái ngưng tụ, đinitơ tetraoxit xử sự như một hợp chất ion đặc trưng bằng sự có mặt ion nitroni NO_2^+ và ion nitrit NO_2^-.

Cho biết hình học của các ion này và các góc O-N-O

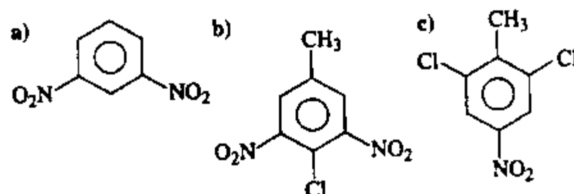
17* Momen lưỡng cực

Các momen lưỡng cực của 4-nitrotoluen, 4-clorotoluen và của 1,4- đibromo-2-nitrobenzen có các giá trị tương ứng là: 4,7 D; 2,4 D; và 4,3 D. Giả thiết rằng các liên kết C–H không góp phần vào momen lưỡng cực.

1) Xác định giá trị số của momen lưỡng cực của liên kết C–N trong nitrobenzen. Xác định hướng bằng cách viết các cấu trúc messome của hợp chất này.

2) Từ đó suy ra giá trị momen lưỡng cực của các liên kết C–Cl và $C-CH_3$ trong $CH_3-C_6H_4-Cl$ và $C_6H_5-CH_3$.

3) Tính giá trị momen lưỡng cực các phân tử sau:



Dữ kiện: Trong toluen, nhóm CH_3 là cực + của lưỡng cực còn trong clorobenzen và nitrobenzen thì các nhóm Cl và NO_2 là các cực – của các lưỡng cực.

5 KIẾN TRÚC TINH THỂ

MỤC TIÊU

■ Phân biệt chất rắn tinh thể và chất rắn vô định hình.

■ Giới thiệu mô hình tinh thể lý tưởng.

■ Định nghĩa và mô tả những khái niệm hình học cơ bản về cấu tạo tinh thể.

■ Biết những kiểu liên kết khác nhau trong tinh thể.

■ Biết mô tả cấu trúc ở trạng thái rắn của một số cơ cấu phân tử.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

■ Biến thiên các tính chất trong Bảng tuần hoàn các nguyên tố (xem *chương 3*).

■ Kiến trúc các phân tử (xem *chương 4*).

■ Những khái niệm cơ bản về hình học không gian.

Mở đầu

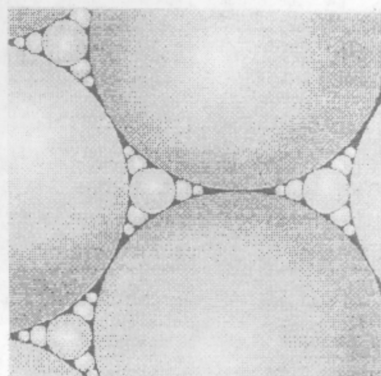
Từ thời cổ đại, khái niệm đối xứng đã hấp dẫn loài người chẳng những trong lĩnh vực kiến trúc (tháp Gizet, tháp Parthenon của Athènes) mà còn trong lĩnh vực khoa học (hình học và số học), được phát triển trong khoảng thế kỷ thứ VI và thứ III trước công nguyên ở những trường phái triết học của Đại Hylạp.

Khái niệm nguyên tử đã xuất hiện từ thời đó, Démocrite (460 – 370 trước CN) đã định nghĩa nguyên tử là những hạt vật chất không nhìn thấy được, luôn luôn chuyển động và bao quanh là chân không. APOLLONIOS de PERGA (262 – 180 trước CN) là người đầu tiên hình dung ra các hòn bi ngày càng nhỏ lấp đầy chân không đó một cách hệ thống (hình 1).

Trong Tiểu luận về tinh thể học (Essai de Crystallographie xuất bản năm 1772) mô tả những vật thể khác nhau của thế giới khoáng vật, J.B. Romé de L'isle là người đầu tiên đã nhấn mạnhvề sự tồn tại của những dạng đa diện ít nhiều hoàn hảo của các chất khoáng tự nhiên.

R.J. HAUŸ (1743 – 1822) đưa ra giả thuyết rằng những dáng vẻ bên ngoài của các tinh thể này chỉ là kết quả của sự sắp xếp đều đặn của vật chất và từ đó đã mở rộng định nghĩa và phát triển khái niệm trạng thái tinh thể có trật tự.

1 Chất rắn vô định hình và chất rắn tinh thể



H.1. *Mô hình bi Apollon. Những điều kiện hình học của mô hình được giải thích như các đĩa (trên mặt phẳng) hay các viên bi (trong không gian) theo P.G. de GENNES.*

Nhiều hợp chất ở trạng thái rắn trong các điều kiện nhiệt độ và áp suất thông thường và hơn nữa, mọi chất đều có thể tồn tại ở trạng thái rắn nếu nhiệt độ T đủ thấp và / hoặc áp suất p đủ cao.

1.1. Trạng thái vi tinh thể và trạng thái thủy tinh

Quan sát bằng kính hiển vi một mẩu kim loại không được gia công (sắt, đồng...) cho thấy nó được tạo nên bằng cách xếp kề nhau một số rất lớn những miền nhỏ gọi là *vi tinh thể* và giữa chúng có những biên khá rõ. Ngược lại, vết rạn của mảnh vỡ thủy tinh thì trong suốt và thẳng. Nghiên cứu đá tạo ra từ núi lửa cho phép thấy được tương quan giữa tổ chức của chất rắn tạo ra và tốc độ nguội của mácma nóng chảy:

■ **Hóa rắn rất chậm**

Granit là đá nền của các dãy núi tạo thành khi sự hóa rắn dung nham kéo dài đến vài triệu năm; nó ở dạng tinh thể lớn và thường bao cả những loại đá khác.

■ **Hóa rắn nhanh hơn**

Bazan là những thành tố cấu trúc nên các lớp đá núi lửa, mỏng nhưng trải rộng, được tạo ra do làm lạnh nhanh những dung nham với độ nhớt giảm; nó được tạo nên bởi những tinh thể kích thước nhỏ và thường có cấu trúc túi do có những bọt khí.

■ **Hóa rắn đột ngột (tôi)**

Do hiện tượng tôi, chất lỏng mácma bị đông cứng lại thành trạng thái rắn. Các loại đá như opxiđian (đá vỏ chai) có vẻ sáng và ròn của thủy tinh. Khái niệm *trạng thái thủy tinh* là khái quát hoá tổ chức này ở các loại vật liệu khác.

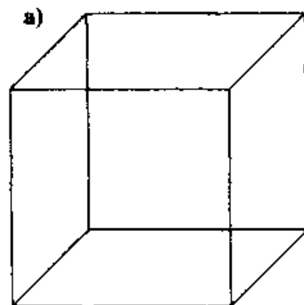
Vì vậy cần phân biệt các chất rắn gồm các vi tinh thể (**chất rắn tinh thể**) và các chất ở trạng thái thủy tinh (**chất rắn vô định hình**).

Chính vì vậy mà những nghiên cứu về tinh thể trong suốt thế kỷ XIX là lĩnh vực chuyên của các nhà khoáng vật học như A. BRAVAIS (1811-1863) là người đã hình dung và mô tả chi tiết kiến trúc hình học của trạng thái tinh thể, từ lâu trước khi có những phương tiện nghiên cứu vật chất ở kích thước nguyên tử.

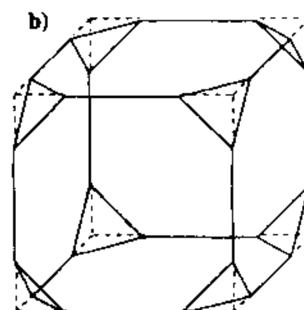
Chỉ khi phát hiện ra được sự nhiễu xạ tia X trên các tinh thể (M. Von LAUE, năm 1912) và khi làm ra được nhiễu xạ kế tia X đầu tiên (W.H. và W.L. BRAGG, năm 1913) thì người ta mới có được bằng chứng thực nghiệm trực tiếp về bản chất tuần hoàn của sự sắp xếp tinh thể. Khi đó việc xác định cấu trúc tinh thể mới trở thành một thực tế đích thực.

Ngày nay, nhiễu xạ tia X được bổ sung bằng nhiễu xạ electron, nhiễu xạ neutron, kính hiển vi điện tử và những phổ cộng hưởng (NMR, Mossbauer...).

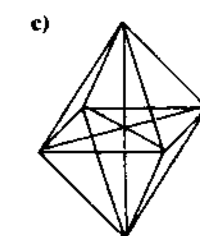
Kiến thức về cấu trúc nguyên tử với sự định vị của tất cả các nguyên tử trong không gian,cho phép nhà hóa học mô tả cơ cấu tinh thể theo sự kết hợp trật tự của các nguyên tử hay phân tử. Con đường được mở rộng cho các chuyên gia về trạng thái rắn để thấy được tương quan giữa các tính chất hoá học và vật lý của chất rắn và cấu trúc tinh thể của nó.



■ Những vật liệu như đường, muối mỏ, lưu huỳnh... thuộc loại chất rắn tinh thể.



Ở trạng thái rắn, natri clorua có dạng lập phương. Quan sát bằng kính hiển vi các hạt muối thấy rằng, do ăn mòn cơ học theo thời gian mà xuất hiện những mặt nhỏ dạng tam giác đều ở các đỉnh tinh thể. Những mặt nhỏ này (vát cạnh) có thể đủ lớn để tạo thành những hình bát diện đều (*hình 2*). Sự hình thành những vát cạnh thường xảy ra ở NaCl, vuông góc với những đường chéo chính của hình lập phương, chứng tỏ rằng những tương tác nguyên tử là đặc biệt quan trọng ở những mặt mà chúng tạo ra.



H.2. *Quan sát dưới kính hiển vi các đơn tinh thể* NaCl:
a) *hình lập phương;*
b) *hình lập phương với các vát cạnh ở đỉnh;*
c) *hình bát diện.*

Từ hiện tượng này có thể giải thích tại sao rất khó thay đổi được dạng tự nhiên của các tinh thể. Ví dụ kinh điển nhất là về sự mài kim cương thô: mặt mài phải sao cho góc nhị diện là $109,47^{o}$ nếu không sẽ vỡ tinh thể và giảm giá trị sản phẩm.

Điều đó cho thấy có những hướng , những mặt phẳng được ưu tiên trong không gian. Các tính chất của tinh thể (độ dẫn điện, tính chất từ và quang học, tính bền cơ học) phụ thuộc rất nhiều vào đặc tính này: về cốt tuỷ chúng là chất rắn **bất đẳng hướng**(*). Hiện tượng này có phải là chung không? Chắc chắn là không! Thực vậy, trong cùng những điều kiện như nhau, có những chất rắn khác như thủy tinh, cao su, chất dẻo... có dạng bên ngoài thay đổi theo yêu cầu của người sử dụng (đúc, cán,rập...). Các **tính chất** của chúng dường như là tự do về mặt hình học; các chất rắn này được gọi là **đẳng hướng**.

Hành vi của các vật liệu này ở dạng nóng chảy thường là khó xác định (gọi là *chảy nhão* do độ nhớt thay đổi rất chậm giữa hai trạng thái rắn và lỏng). Các chất này thuộc loại **chất rắn vô định hình**.

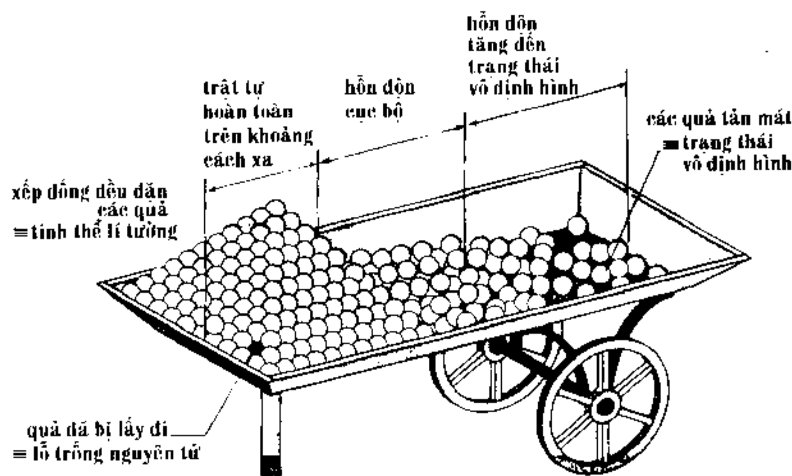
1.2. Trạng thái trật tự và trạng thái không trật tự

Tính đều đặn về dạng bên ngoài ở tinh thể báo trước sự phân bố đều đặn **(phân bố trật tự)** các nguyên tử, ion hay phân tử **trong tinh thể**.

Đối với chất rắn vô **định hình** thì sao?

(*) Bất đẳng hướng là môi trường mà các tính chất phụ thuộc vào hướng trong không gian (ngược lại là đẳng hướng)

Có thể hình dung một cách trả lời ở cấp độ vĩ mô qua việc quan sát một quầy hàng hoa quả. Vào lúc mới mở hàng, các quả được xếp đều đặn thành hình tháp (khái niệm **trật tự**). Dần dần, về phía gần người bán, các quả được xếp ngày càng ngẫu nhiên do bị lấy đi dần (khái niệm không trật tự hay **hỗn độn**), còn về phía người mua, các quả vẫn còn trật tự (*hình* 3). Dần dần tất cả thành hỗn độn.



H.3. *Các trạng thái trật tự và hỗn độn ở mức độ vĩ mô.*

Tình trạng ban đầu gợi ra tình trạng của tinh thể. Tình trạng cuối là của hợp chất vô định hình. Những điều kiện phân loại chất rắn vô định hình và chất rắn tinh thể suy từ tiêu chí phân bố nguyên tử. Nhưng như vậy đã đủ để phân biệt chưa?

Việc trả lời không phải là rõ ràng vì một nguyên tố ví như cacbon rắn tồn tại ở nhiều trạng thái: tinh thể ba chiều (kim cương), lớp mỏng hai chiều (graphit), đại phân tử hình cầu (fuleren có công thức C_{60}) và trạng thái vô định hình.

Nghiên cứu bề mặt bất kỳ một tinh thể nào cũng thấy rằng tính trật tự, mà đó là tiêu chí chính của trạng thái tinh thể, không bao giờ hoàn hảo. Thật vậy, có xuất hiện những nhiễu loạn ở đó (các vết màu biểu thị sự không đồng nhất về thành phần hoặc có mặt tạp chất, các bậc thang ở gần cạnh của tinh thể, tập hợp các tinh thể có những định hướng khác nhau,...).

Cũng như vậy ở mức độ nguyên tử: những sai lệch sẽ nhiễu loạn tính tuần hoàn của cơ cấu nguyên tử (xen kẽ nếu có thêm nguyên tử, lỗ trống nếu thiếu, lệch mạng khi rạn nứt...).

Tinh thể lý tưởng không tồn tại. Đó là một mô hình.

Tinh thể hoàn toàn lý tưởng và trạng thái hoàn toàn vô định hình là hai giới hạn về mức độ tổ chức vật chất ở trạng thái rắn. Giữa hai mức độ này có nhiều mức độ khác: trật tự và hỗn độn, nguyên tử luân phiên nhau trên những khoảng cách lớn hay nhỏ.

Trong thực tế, tinh thể được coi là lý tưởng nếu trật tự nguyên tử được tuân theo trong khoảng cách cỡ năm mươi nguyên tử nghĩa là trên 5 nm (kích thước nguyên tử ở trong khoảng 50 đến 200 pm).

Sau đây chỉ nghiên cứu **những chất rắn tinh thể được coi là lý tưởng** để thấy được tương quan giữa hình học (và do đó là cấu trúc) và các tính chất của chúng. Vì vậy, sau khi **phân loại theo họ**, dựa vào tính đối xứng, ta sẽ phân biệt chúng về **bản chất liên kết hóa học** giữa các nguyên tử.

2 Một số khái niệm của tinh thể học

2.1. Những yếu tố đối xứng

Từ khoảng 150 năm trước, các nhà tinh thể học đã biết cách phân loại các tinh thể dựa vào sự đối xứng về dạng bên ngoài của chúng, cả ở thang vĩ mô (quyết định những tính chất vật lý của vật liệu) và thang vi mô (kể đến những sắp xếp thực tế giữa các nguyên tử, ion hoặc phân tử tạo nên tinh thể).

Tính đều đặn của các dạng và các tính chất của tinh thể cho thấy rõ vai trò quyết định của các yếu tố đối xứng của hệ. Tuỳ theo tính chất của các yếu tố mà mô tả được hoặc là tập hợp tính chất hình học của đa diện tinh thể vĩ mô (các **yếu tố định hướng**), hoặc là cấu trúc tuần hoàn, nói chung là ba chiều của môi trường tinh thể vi mô (**yếu tố vị trí**).

2.1.1. Các yếu tố định hướng

Một hình *F* thể hiện những tính chất đối xứng khi có một (hoặc nhiều) phép toán chuyển nó thành hình *F '* hoàn toàn không phân biệt được với *F*. Vậy một **yếu tố đối xứng định hướng** (*) của hình *F* là một toán tử có khả năng đưa hình *F* đến trùng khít với chính nó. Tuy nhiên điều đó không có nghĩa là một điểm đã cho A nào đó của hình *F* phải trùng với chính nó; trong trường hợp chung nó chiếm vị trí của một điểm tương đương *B*. **Số điểm tương đương**(**) **tổng cộng** xác định **mức độ đối xứng** của hình *F*.

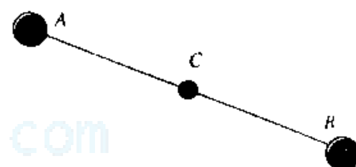
(*) Yếu tố đối xứng: toán tử biến một hình F thành hình F ' không phân biệt được với F.

(**) Điểm tương đương: điểm được tạo thành từ một điểm đã cho F do tác dụng của một phép đối xứng.

Trong thực tế ta có thể giới hạn ở ba loại yếu tố định hướng; trong mỗi trường hợp, điểm *B* là **ảnh cuối cùng của điểm** *A* trong phép toán đó.

■ **Tâm đối xứng *C***

Tâm đối xứng *C* sẽ làm trùng khít hình *F* với ảnh *F '* của nó bằng phép nghịch đảo so với điểm C đó (*hình* 4).



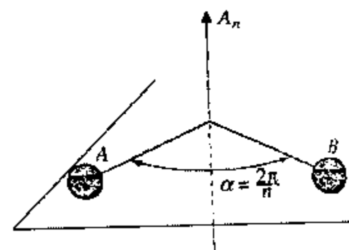
H.4. *Tâm đối xứng.*

■ **Trục quay A_n**

Trục quay, ký hiệu là A_n , làm cho hình F trùng với ảnh của nó bằng phép quay. Chỉ số n cho biết góc quay α phải có giá trị là $\alpha = \frac{2\pi}{n}$ (*hình* 5).

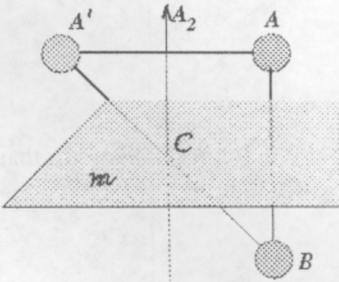
Những trục quay A_n khác nhau (có khả năng mô tả đầy đủ không gian) được đặc trưng bởi **bậc *n*** của nó:

- bậc 2 : $A_2 \rightarrow$ quay góc $\alpha = 180^o$
- bậc 3 : $A_3 \rightarrow$ quay góc $\alpha = 120^o$
- bậc 4 : $A_4 \rightarrow$ quay góc $\alpha = 90^o$
- bậc 6 : $A_6 \rightarrow$ quay góc $\alpha = 60^o$



H.5. *Trục đối xứng bậc n. Đường trung trực của AB là một trục A_2 .*

■ **Mặt phẳng đối xứng** m_n



H.6. *Mặt phẳng đối xứng hay gương.*

Mặt phẳng đối xứng hay **gương**, nói chung ký hiệu là **m**, đặt trùng khít hình F với ảnh F' của nó bằng phép **đối xứng qua một mặt phẳng** (*hình* 6). Nếu nó vuông góc với trục bậc n thì ký hiệu là m_n.

Gương m, mặt phẳng trung trực của AB, tương đương với phép quay góc $\alpha = 180^o$ (trục A_2) liên hợp với phép đối xứng qua tâm đối xứng C là giao điểm của trục quay và mặt phẳng *m*. Điểm *A'*, trong *hình* 6 là ảnh của *A* trong phép quay; nó không bắt buộc phải có mặt trong hình *F*.

2.1.2. Các yếu tố vị trí

Sự đối xứng của các hình tuần hoàn vô hạn cho thấy rõ là, bên cạnh các yếu tố định hướng, còn có các yếu tố khác liên quan đến **phép tịnh tiến theo vectơ** $\vec{t}$, có thể (hoặc không) kết hợp với một phép quay. Những yếu tố vị trí như trục xoắn ốc trong phân tử ADN sẽ không xét ở đây.

2.2. Các hệ tinh thể

Ở mức độ vĩ mô, sự đối xứng của các tinh thể quy về sự đối xứng của các đa diện mà **những yếu tố đối xứng** chỉ là trục A_n, **gương m** và **tâm C**. Kết hợp những yếu tố đối xứng khác nhau này sẽ được 7 tổ hợp là **7 hệ tinh thể** (*hình* 7).

tên và ký hiệu của hệ	đa diện quy chiếu	biểu diễn không gian	các yếu tố đối xứng
lập phương (ký hiệu **c**)	lập phương	A_3, A_4, A_2, C, m_4, m_2, a, a, a	$3A_4$, $4A_3$, $6A_2$, $3m_4$, $6m_2$, C
sáu phương (ký hiệu **h**)	lăng trụ thẳng đáy lục giác	A_6, m_2, m'_2, C, c, m_6, A_2, A'_2, a, a	$1A_6$, $3A_2$, $3A'_2$, $1m_6$, $3m_2$, $3m'_2$, C

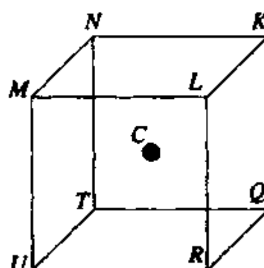
bốn phương (ký hiệu **q**)	lăng trụ thẳng đáy vuông		$1\,A_4$, $2\,A_2$, $2\,A'_2$, $1\,m_4$, $2\,m_2$, $2m'_2$, C
mặt thoi (ký hiệu **r**)	hình mặt thoi (đa diện đáy thoi)		$1\,A_3$, $3\,A_2$, $3\,m_2$, C
trực thoi (ký hiệu **o**)	lăng trụ thẳng đáy chữ nhật		$3\,A'_2$, $3\,m'_2$, C
một nghiêng (ký hiệu **m**)	lăng trụ thẳng đáy bình hành		A'_2, m'_2, C

ba nghiêng (ký hiệu a)	hình hộp bất kỳ		C

H.7. *Các yếu tố đối xứng của 7 hệ tinh thể.*
Các trục A_2 đi qua điểm giữa của hai cạnh đối. Các trục A'_2 đi qua tâm hai mặt đối. Các gương m_n vuông góc với các trục A_n tương ứng.

Ở mức độ vĩ mô, mỗi hệ tinh thể được đặc trưng bằng một **đa diện quy chiếu** (*hình 8*). Giao điểm của những đường chéo chính của đa diện này luôn luôn tương ứng với tâm đối xứng *C* của hệ. Phân tích hệ lập phương làm ví dụ chỉ dẫn.

Mục tiêu là nhận dạng tất cả các yếu tố đối xứng (của hình lập phương bên cạnh) cho phép liên hợp một đỉnh K nào đó với 7 đỉnh còn lại (*hình* 9).



H.9. *Đánh dấu các đỉnh của hình lập phương.*

■ **Các phép đối xứng**

Nhiều yếu tố đối xứng có thể liên hợp hai đỉnh *S* và *S'* của hình lập phương (nên quay hình lập phương giữ bằng hai ngón tay đặt ở giao điểm của yếu tố đối xứng đang xét với bề mặt của nó).

Cách viết đơn giản hóa như sau:

A_n // *SS'*... tương đương với: tồn tại một trục quay A_n song song với đoạn *SS'*...

$A_n \rightarrow SS'$... tương đương với: tồn tại một trục quay A_n đặt trên đoạn *SS'* ...

$m_n \perp SS'$... tương đương với: tồn tại một gương m_n vuông góc với *SS'* ...

■ **Tương quan giữa các đỉnh:**

Các phép toán sau liên hệ đỉnh *K* với với các đỉnh khác:

- giữa *K* và *L* :	A_4 // *KN* ;	A_4 // *KQ* ;	$m_4 \perp KL$;	A_2 // *KT* ;
giữa *K* và *M*:	$A_3 \rightarrow LT$;	$A_3 \rightarrow NR$;	$m_2 \perp KM$;	
- giữa *K* và *N* :	A_4 // *KL* ;	A_4 // *KQ*:	$m_4 \perp KN$;	A_2 // *KR* ;
- giữa *K* và *Q* :	A_4 // *KL* ;	A_4 // *KN* ;	$m_4 \perp KQ$;	A_2 // *KM* ;
- giữa *K* và *R* :	$A_3 \rightarrow LT$;	$A_3 \rightarrow MQ$;	$m_2 \perp KR$;	
- giữa *K* và *U* :	A_2 // *LN* ;	A_2 // *LQ* ;	A_2 // *NQ* ;	*C* ; ;
giữa *K* và *T* :	$A_3 \rightarrow MQ$;	$A_3 \rightarrow NR$;	$m_2 \perp KT$.	

H.8. *Các yếu tố đối xứng của hệ lập phương.*

▶ **Để luyện tập: BT 1.**

2.2. Mô tả tinh thể

Từ năm 1850, A. Bravais đã đưa ra giả thuyết là mỗi hệ tinh thể phải tương ứng với một phân bố không gian của các nguyên tử, ion hay phân tử ở các đỉnh (hay **nút**) mạng 3 chiều.

2.3.1. Các định nghĩa: mắt, mạng, ô mạng cơ bản

■ **Mắt (motif)**

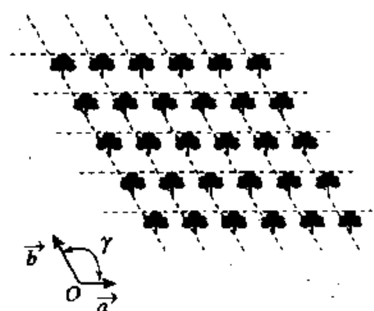
Ta trình bày lý luận của Bravais trên mô hình 2 chiều (*hình* 10) rồi sau đó khái quát hóa.

***Mắt* được cấu tạo bởi thực thể nhỏ nhất có thể phân biệt được và lặp lại một cách tuần hoàn trong không gian. Đối với tinh thể, ở mức độ vi mô, mắt là một hạt (nguyên tử, ion hay phân tử).**

Vậy mắt chỉ tạo bởi một nguyên tử đồng trong kim loại tương ứng, hoặc bởi sự kết hợp của một nguyên tử canxi, một nguyên tử cacbon và 3 nguyên tử oxi trong canxi cacbonat $CaCO_3$.

■ **Mạng (réseau)**

Trong không gian hai chiều, **tính lặp lại tuần hoàn** của mắt được xác định bằng hai vectơ cơ sở $\vec{a}$ và $\vec{b}$ không cùng phương, với các chuẩn a và b của các vectơ và góc α mà chúng tạo ra (*hình* 10). Trong không gian 3 chiều cần thêm vectơ thứ 3 $\vec{c}$ không cùng mặt phẳng với hai vectơ trên. Các vectơ $\vec{a}$, $\vec{b}$ và $\vec{c}$ được gọi là những **vectơ cơ sở**.



H.10. *Cấu trúc tuần hoàn hai chiều và mạng Bravais. Mắt ở đây là* ♣.

Mọi tịnh tiến theo véctơ:

$$\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \ \ (m, n, p \text{ nguyên}) \qquad \text{(V.1)}$$

đều đưa hệ trùng với chính nó một cách tuần hoàn. Xuất phát từ một điểm O chọn tùy ý làm gốc, mọi tịnh tiến theo vectơ $\vec{t}$ định ra một tập hợp những điểm, gọi là *nút*, tạo ra một *mạng* (nói tắt là *mạng tịnh tiến*). Điểm O dĩ nhiên là một nút của mạng.

Áp dụng cho một mắt thì một phép tịnh tiến $\vec{t}$ như trên làm chuyển dịch nó tới một mắt khác: một cách khái quát, sự tịnh tiến này làm cho bản đồ mật độ electron của tinh thể (biểu thị sự phân bố không gian của các nguyên tử) trùng khít với chính nó.

Như vậy, tập hợp những điểm thỏa mãn hệ thức **(V.1)** làm thành một mạng gọi là **mạng Bravais**. Nó là quỹ tích của các mắt.

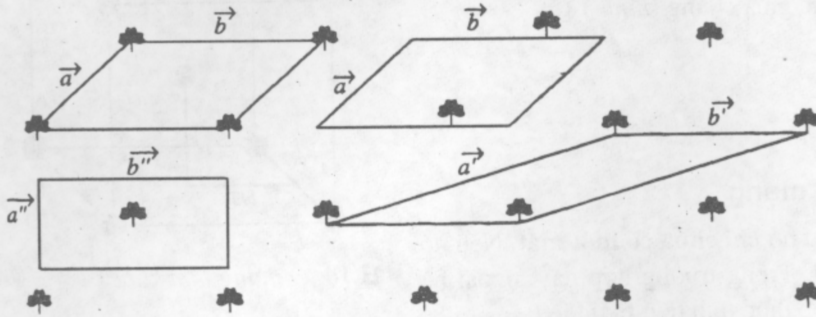
Trong thực tế thường có xu hướng đặt **một điểm** đặc trưng **của mắt** vào chỗ của **nút** mạng để có thể đồng nhất hai khái niệm này (mắt và nút).

■ **Ô mạng cơ bản (maille élementaire)**

Trong không gian hai chiều, một ô mạng cơ bản tương ứng với phần diện tích tối thiểu của mặt phẳng sao cho, sau các phép tịnh tiến $m\vec{a} + n\vec{b}$, nó bảo đảm việc lát hết mặt phẳng.

Ô mạng cơ bản bao gồm những mắt sao cho bằng tập hợp các phép tịnh tiến sẽ tạo ra tinh thể.

Việc chọn hai vectơ $\vec{a}$ và $\vec{b}$ là tùy ý (*hình* 11) cho nên cùng một tinh thể phẳng có thể mô tả bởi vô số ô mạng cơ bản được xác định tùy ý. *Hình* 11 biểu thị bốn ô trong số đó, **tất cả được đặc trưng bởi cùng một mặt phẳng *S*.**



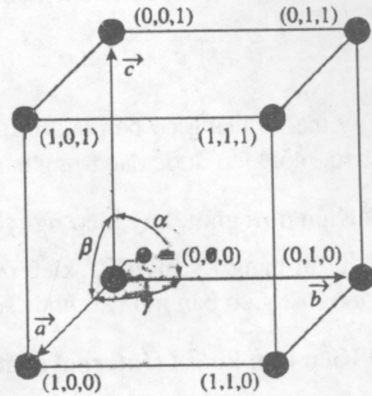
H.11. *Các ô mạng cơ bản của một mạng – phẳng.*

Trong không gian ba chiều cũng có các kết quả tương tự :

Với một hệ tinh thể đã cho, ô mạng cơ bản là phần không gian có thể tích tối thiểu sao cho, bằng các phép tịnh tiến theo vectơ $\vec{t} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$, nó bảo đảm việc lát hết không gian và cho ta tinh thể.

Tồn tại vô số ô mạng cơ bản có cùng thể tích V.

Hình hộp sáu mặt tạo bởi ba vectơ cơ sở $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ và các góc $\alpha(\vec{b},\vec{c})$, $\beta(\vec{c},\vec{a})$, $\gamma(\vec{a},\vec{b})$ mà các vectơ đó xác định, là một **ô mạng cơ bản.**



H.12. *Ô mạng cơ bản.*

Theo định nghĩa, thể tích *V* của ô mạng cơ bản bằng giá trị số của tích vectơ hỗn hợp:

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}).\vec{c} \qquad \text{(V.2)}$$

Mọi mắt đặt ở các đỉnh của ô mạng cơ bản này đều được đặc trưng bởi các giá trị bằng 0 hay 1 của *m, n* và *p* (*hình* 12). Như vậy, để đặc trưng một đỉnh bất kỳ chỉ cần biết giá trị các chỉ số m, n và p, viết **trong dấu ngoặc và phân cách bằng dấu phẩy**: (*m, n, p*).

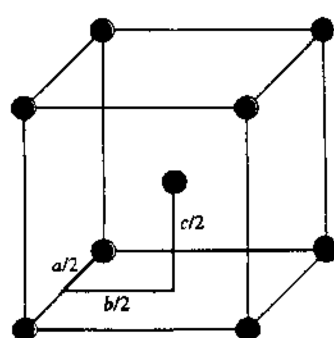
*<u>Chú thích:</u> Trong trường hợp mà **một** trong các **chỉ** số m, n, p là âm thì theo quy ước được chấp nhận trong **tinh thể học, phải** đặt dấu gạch ngang ở trên. Ví dụ, một điểm p của mạng sao cho $\vec{t} = \vec{a} + \vec{b} - \vec{c}$ sẽ được xác định bằng bộ ba số $(1,1,\bar{1})$ mà không phải là **bộ ba** (1, 1, –1).*

Hệ	Độ dài	Góc
lập phương	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
sáu phương	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}; \gamma = \frac{2}{3}\pi$
bốn phương	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
mặt thoi	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq \frac{\pi}{2}$
trực thoi	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
một nghiêng	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2} \neq \beta$
ba nghiêng	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

H.13. *Các thông số đặc trưng của các hệ tinh thể khác nhau.*

Cách tiếp cận cấu trúc tinh thể của một chất gồm việc xác định các yếu tố đối xứng (xác định hệ tinh thể mà nó thuộc vào) và sáu thông số hình học (3 độ dài và 3 góc) đặc trưng cho ô mạng cơ bản của nó. Các điều kiện đối xứng thường dẫn đến những hệ thức giữa chúng (*hình* 13).

▶ **Để luyện tập: BT 2.**



H.14. *Ô mạng tâm khối* I.

2.3.2. Ô mạng Bravais hay kiểu mạng

Ô mạng cơ bản được gọi là **đơn vị** nếu nó **chỉ chứa có một mắt**. Nếu nó chứa nhiều mắt thì gọi là ô mạng **bội**. Trong trường hợp này, ngoài hệ thức chung $\vec{t}$ **(V.1)** còn xuất hiện các hệ thức tịnh tiến mới kiểu:

$$\vec{t}' = m'\vec{a} + n'\vec{b} + p'\vec{c} \quad (m', n', p' \text{ bằng 0 hay } \frac{1}{2}) \qquad \textbf{(V.3)}$$

Tùy theo ô mạng cơ bản là đơn vị hay bội mà có **bốn kiểu** ô mạng khác nhau, mỗi kiểu được đặc trưng bằng một **ô mạng Bravais**.

■ **Kiểu đơn giản, hay kiểu nguyên thủy, P**

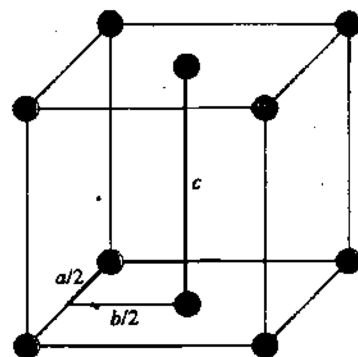
Biểu thị bằng **ký hiệu P**, **kiểu đơn giản** (hay **nguyên thủy**) tương ứng với ô mạng cơ bản mô tả ở *hình* 12.

■ **Kiểu tâm khối I (Internal centered mode)**

Kiểu tâm khối, ký hiệu là I, là kiểu mà ở tâm ô mạng cơ bản có một mắt (*hình* 14).

Khi đó phép tịnh tiến **(V.3)** có dạng:

$$\vec{t}' = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c} \quad \text{hoặc} \quad (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$



H.15. *Ô mạng tâm đáy* S.

■ **Kiểu tâm đáy S (Side-face centered mode)**

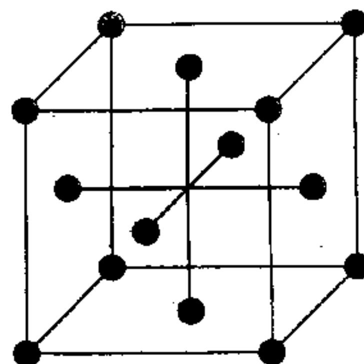
Kiểu tâm đáy, ký hiệu là S, có một mắt chiếm vị trí tâm của một mặt (*hình* 15). Nó được suy ra từ kiểu đơn giản bằng cách thêm một trong ba phép tịnh tiến sau:

$$\vec{t}' = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} \qquad \text{hay} \quad (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

và $$\vec{t}' = \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c} \qquad \text{hay} \quad (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

và $$\vec{t}' = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{c} \qquad \text{hay} \quad (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$$

Mặt đối diện tất nhiên cũng có mắt ở tâm, vì nó được suy ra từ mặt trước bởi phép tịnh tiến bằng một trong những vectơ cơ sở ($\vec{a}$, $\vec{b}$ hoặc $\vec{c}$) của mạng.


H.16. *Ô mạng tâm mặt* F.

■ **Kiểu tâm mặt F (Face centered mode)**

Kiểu tâm mặt ký hiệu là F có các mắt ở tâm các mặt của đa diện (*hình* 16).

Có cả ba phép tịnh tiến **đồng thời :**

$$\vec{t'} = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{b} \quad \text{hay} \quad (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

và $$\vec{t'} = \frac{1}{2}\vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c} \quad \text{hay} \quad (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

và $$\vec{t'} = \frac{1}{2}\vec{a} + \frac{1}{2}\vec{c} \quad \text{hay} \quad (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$$

Như trong trường hợp kiểu tâm đáy, nó được suy ra từ các mặt đối diện.

Áp dụng 1

Nghiên cứu đầy đủ các kiểu mạng của hệ lập phương cho thấy chỉ tồn tại những kiểu P, I và F. Chứng minh không có kiểu S bằng cách xem xét các yếu tố đối xứng của hệ lập phương.

Xét khả năng có kiểu S trở thành việc định tâm một cặp mặt đối diện (Ví dụ: xOy và mặt đối diện của nó) của ô mạng cơ bản (*hình 15*); cả hai mặt này đều ở trên trục A_4 // Oz. (// có nghĩa là "song song với").

Vì hệ lập phương nên phải có 3 trục A_4 (*hình 7*).

Hệ quả:

- Trục A_4 // Ox dẫn đến tâm của mặt yOz.
- Trục A_4 // Oy dẫn đến tâm của mặt zOx.

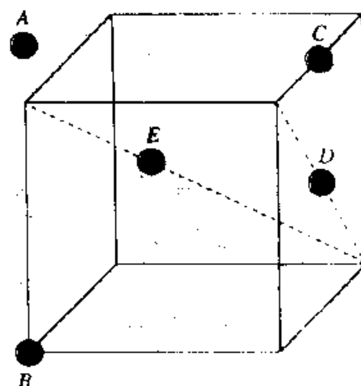
Kết luận: Kiểu S bắt buộc phải biến thành kiểu F.

2.3.3. Số mắt

Trong mỗi trường hợp, điều quan trọng là xác định **số mắt Z có trong một ô mạng**. Khảo sát các kiểu khác nhau cho thấy có những phần tử cấu thành của mắt (ví dụ một nguyên tử) chỉ thuộc về một ô mạng xác định còn các phần tử khác tham gia vào n ô mạng. Trong trường hợp này chỉ tính là $\frac{1}{n}$ cho mỗi ô mạng (*hình 17*):

- Một thành phần *ở* **ngoài một ô mạng**, ví dụ A, không thuộc về nó được tính là 0 trong ô mạng đó.
- Một thành phần *ở* **đỉnh**, ví dụ B, thuộc về 8 ô mạng được tính là $\frac{1}{8}$ trong ô mạng đó.
- Một thành phần **trên cạnh**, ví dụ C, thuộc về 4 ô mạng, tính là $\frac{1}{4}$.
- Một thành phần **trên một mặt**, ví dụ D, thuộc về 2 ô mạng, tính là $\frac{1}{2}$.
- Một thành phần **bên trong một ô mạng**, ví dụ E, chỉ thuộc về nó, tính là 1.

Để đơn giản lập luận, tiện nhất là đồng nhất mắt với một điểm vật chất, nghĩa là coi mắt là một trong các thành phần đặc trưng của nó (ví dụ nguyên tử cacbon trong canxi cacbonat $CaCO_3$ chẳng hạn).



H.17. *Các vị trí đặc trưng của một thành phần trong một ô mạng.*

Trong các điều kiện này:

• Một ô mạng P có $Z = (8.\frac{1}{8}) = 1$ **mắt**, là ô **mạng đơn.**

• Một ô mạng I có $Z = (8.\frac{1}{8}) + (1.1) = 2$ **mắt**, là ô **mạng kép.**

• Một ô mạng S có $Z = (8.\frac{1}{8}) + (2.\frac{1}{2}) = 2$ **mắt**, là ô **mạng kép.**

• Một ô mạng F có $Z = (8.\frac{1}{8}) + (6.\frac{1}{2}) = 4$ **mắt**, là ô **mạng bậc bốn.**

Áp dụng 2

Mô tả mạng lập phương S_1 kiểu F dẫn đến một mạng P thuộc hệ tinh thể khác S_2. Việc nhận dạng hệ S_2 được làm theo các giai đoạn như sau:

1) *Xuất phát từ hệ quy chiếu $G_1(\overrightarrow{x_1}, \overrightarrow{y_1}$ và $\overrightarrow{z_1})$ của S_1, xác định hệ quy chiếu $G_2(\overrightarrow{x_2}, \overrightarrow{y_2}$ và $\overrightarrow{z_2})$ của S_2 có các trục trùng với các hướng của các nguyên tử gần nhất của nguyên tử đặt ở gốc O.*

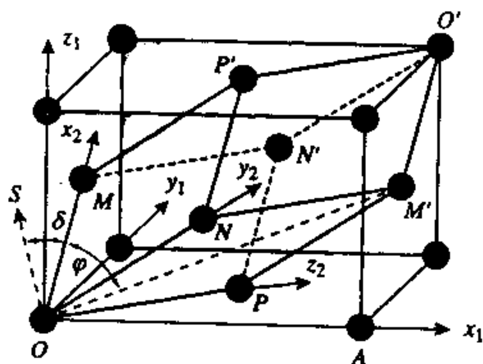
2) *Xác định những giá trị a_2, b_2 và c_2 của các thông số của S_2 theo thông số a_1 của S_1.*

3) *Tính các giá trị α_2, β_2 và γ_2 của các góc nhị diện của G_2.*

4) *Từ đó suy ra bản chất của hệ S_2.*

5) *Tính thể tích V_1 của ô mạng P (của S_2) theo thể tích V_1 của ô mạng F (của S_1).*

1) Hệ quy chiếu G_2 được xây dựng từ gốc O và những nguyên tử ở M, N và P là tâm của ba mặt của lập phương cắt nhau ở O (*hình* 18): $\overrightarrow{x_2}$ *là phân giác của* $(\overrightarrow{y_1}, \overrightarrow{z_1})$, $\overrightarrow{y_2}$ *là của* $(\overrightarrow{z_1}, \overrightarrow{x_1})$ *và* $\overrightarrow{z_2}$ *là của* $(\vec{x}_1, \vec{y}_1)$.



H.18. *Sự tương đương của mạng lập phương tâm mặt và mạng mặt thoi đơn giản với góc $\alpha = 60°$.*

2) Những thông số của ô mạng P của hệ S_2 là:

$a_2 = b_2 = c_2 = a_1\frac{\sqrt{2}}{2}$.

3) Tam giác OMP là đều. Từ đó $\beta_2 = 60°$. Vì các tam giác OMN và ONP cũng là đều: $\beta_2 = \alpha_2 = \gamma_2 = 60°$.

4) Các điều kiện trên xác định hệ mặt thoi (*hình* 13). Mạng lập phương F do đó đồng nhất với một mạng mặt thoi P với góc $\alpha_2 = 60°$.

5) Gọi φ là góc $(\overrightarrow{OM}, \overrightarrow{OM'})$. Đó là góc bù của góc $\delta = (\overrightarrow{OM'}, \vec{S})$ trong đó $\vec{S}$ là biểu thị vectơ của diện tích hình thoi $ONM'P$: $\vec{S} = (\overrightarrow{ON} \wedge \overrightarrow{OP})$.

Tam giác OAM' là vuông; cạnh huyền của nó có giá trị là: $OM' = a_1\sqrt{\frac{3}{2}}$.

Dùng hệ thức lượng trong tam giác thường $(a^2 = b^2 + c^2 - 2b.c \cos(\vec{b}, \vec{c}))$ cho tam giác GMM' ($OM = a_1\frac{\sqrt{2}}{2}$ và $MM' = a_1$) được $\sin\varphi = \sqrt{\frac{2}{3}}$.

Các thể tích V_1 và V_2 tính theo hệ thức **(V.2)**.

$V_1 = (\overrightarrow{a_1} \wedge \overrightarrow{b_1}).\overrightarrow{c_1} = a_1^3$

$V_2 = (\overrightarrow{ON} \wedge \overrightarrow{OP}).\overrightarrow{OM}$

$= \vec{S}.\overrightarrow{OM}.\cos\delta = [a_2^2.\sin\alpha_2].a_2.\cos\delta$

$= a_2^3.\sin\alpha_2.\cos\delta = a_2^3.\sin\alpha_2.\sin\varphi$

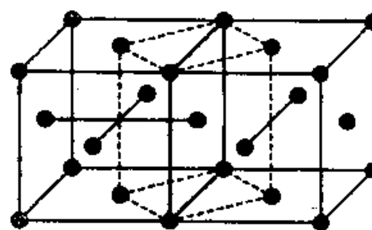
$= [a_1\frac{\sqrt{2}}{2}]^3.\frac{\sqrt{3}}{2}.\sqrt{\frac{2}{3}} = \frac{1}{4}a_1^3 = \frac{1}{4}V_1$

Vì P chỉ có một mắt, còn F có bốn mắt nên kết quả này xác nhận rằng thể tích chiếm bởi mắt không phụ thuộc vào hình học của mạng mô tả tính tuần hoàn.

Chú thích: Lý luận tương tự cho phép chỉ ra rằng kiểu F của hệ lập phương cũng có thể quy về kiểu I của hệ bốn phương (hình 19).

Cùng một mạng tinh thể có thể mô tả bằng:

- *một ô mạng cơ bản lập phương tâm mặt có Z = 4 mắt,*
- *một ô mạng cơ bản bốn phương tâm khối có Z = 2 mắt,*
- *một ô mạng cơ bản mặt thoi đơn giản có Z = 1 mắt. Các thể tích của chúng cũng tỷ lệ với nhau theo các số 4, 2 và 1.*



H.19. *Sự tương đương của mạng lập phương F và mạng bốn phương I.*

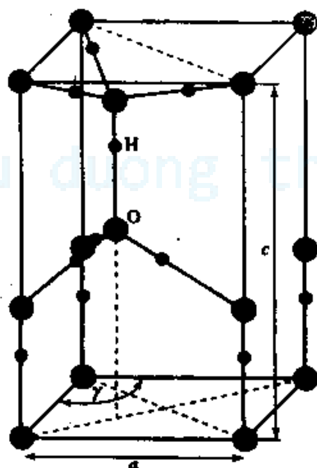
2.3.4. Khối lượng thể tích

Biết các thông số mạng và số mắt của ô mạng của chất rắn tinh thể cho phép tính được **khối lượng thể tích** ρ*. Khi xét thể tích V của ô mạng cơ bản rút ra từ hệ thức **(V.2)**, cần phải xác định khối lượng của ô mạng. Nó bằng số mắt Z nhân với khối lượng mắt biểu thị bằng $\frac{M}{N_A}$ trong đó M là khối lượng mol của mắt và N_A là hằng Avogadro. Vậy:

$$\rho = \frac{M.Z}{V.N_A} \qquad \textbf{(V.4)}$$

(*) Khối lượng thể tích ρ của một chất: *thông số cường độ, là tỷ số giữa khối lượng m của vật và thể tích v mà nó chiếm (ρ có thứ nguyên là $M.L^{-3}$).* Tỉ khối d của một chất: *đại lượng không thứ nguyên, là tỷ số khối lượng thể tích ρ của nó và ρ_0 của một chất so sánh (thường là nước khi xét chất rắn và chất lỏng).*

Áp dụng 3



H.20. *Cấu trúc* H_xO_y.

Một chất rắn X chỉ chứa hiđro và oxi. Ở nhiệt độ $\theta = 0^oC$ và dưới áp suất P = 1 bar, nó kết tinh trong hệ lục giác. Ô mạng cơ bản của nó (hình 20) có các thông số a = 452 pm và c = 739 pm.

1) *Xác định số nguyên tử của mỗi nguyên tố chứa trong một ô mạng của X.*

2) *Từ đó rút ra công thức H_xO_y của mắt và số mắt trong hợp chất này. Cho biết tên thông thường của chất rắn X.*

3) *Xác định khối lượng thể tích ρ của X.*

4) *Ở nhiệt độ $\theta = 0^oC$ và dưới áp suất P = 1 bar, chất rắn này không phản ứng hóa học với nước lỏng khối lượng thể tích*

$$\rho_{nước} = 1,00.10^3 \ kg.m^{-3}$$

Xét tính chất của X khi nhúng trong nước:

a) *ở nhiệt độ $\theta = 0^oC$, dưới áp suất P = 1 bar,*

b) *nếu nhiệt độ tăng, dưới áp suất P = 1 bar,*

c) *nếu áp suất tăng, ở nhiệt độ $\theta = 0^oC$.*

1) *Nguyên tử oxi:* 8 chiếm các đỉnh, 4 nằm trên các cạnh bên và 2 ở trong ô mạng. Vậy số nguyên tử oxi là:

$$N_O = (8.\frac{1}{8}) + (4.\frac{1}{4}) + (2.1) = 4$$

Nguyên tử hiđro : 4 trên các cạnh bên, 7 ở trong ô mạng. Số nguyên tử:

$$N_H = (4.\frac{1}{4}) + (7.1) = 8$$

2) *Công thức tinh thể học:* nó tập hợp tổng số nguyên tử trong ô mạng, tức là: H_8O_4. Viết dưới dạng: $H_{Zx}O_{Zy} \equiv ZH_xO_y$. Suy ra số Z của H_xO_y: **Z = 4 mắt H_2O** (Vì x và y phải là nguyên tố với nhau).

Vậy hợp chất *X* là *nước đá*.

3) *Ô mạng sáu phương:* ở đây là một lăng trụ thẳng đáy thoi (*hình* 7), thể tích được tính theo **(V.2)**.

$$V_{\text{nước đá}} = a^2.c\sin\gamma = a^2.c\sin\frac{2\pi}{3}$$

$$= (452.10^{-12})^2.739.10^{-12}.\frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$= 1,31.10^{-28}\ \text{m}^3.$$

khối lượng mol:

$$M_{\text{nước đá}} = 2M_H + M_O = 18\text{g.mol}^{-1} = 18.10^{-3}\text{kg.mol}^{-1}$$

khối lượng thể tích:

Dựa vào hệ thức **(V.4)**:

$$\rho_{\text{nước đá}} = \frac{Z.M}{V.N_A} = \frac{4.18,0.10^{-3}}{1,31.10^{-28}.6,02.10^{23}}$$

$$\rho_{\text{nước đá}} = 9,15.10^2\ \text{kg.m}^{-3}$$

4.a) Những điều kiện đặt ra là điều kiện nóng chảy nước đá. Do đó tồn tại hai pha nước và nước đá. Pha nước đá kém đặc hơn nước ($\rho_{\text{nước đá}} < \rho_{\text{nước}}$) nên nổi trên bề mặt pha lỏng. (Ví dụ: tảng băng).

b) Khi θ tăng, nước đá nóng chảy và chuyển sang trạng thái lỏng.

c) Khi áp suất tăng mà nhiệt độ không đổi, thể tích sẽ giảm đi, do đó khối lượng thể tích tăng lên. Vì vậy nước đá chảy ra thành nước.

▶ **Để tập luyện: BT 3 và 5.**

2.4. Nghiên cứu thực nghiệm

Những công trình của W.H và W.L.BRAGG về nhiễu xạ tia X bởi tinh thể là rất cơ bản để hiểu về trạng thái rắn. Vấn đề này thuộc giáo trình vật lý, ở đây chỉ đưa ra những kết luận cần thiết.

Khi chùm tia X đơn sắc với bước sóng λ chiếu dưới góc tới θ thay đổi lên họ mặt phẳng nguyên tử song song và cách đều của một tinh thể hay **mặt phẳng nút** thì nó bị nhiễu xạ trong toàn không gian (*hình* 21a). Cực đại của cường độ nhiễu xạ đạt được mỗi khi các tia của chùm nhiễu xạ là cùng pha.

Cường độ chùm nhiễu xạ phụ thuộc vào góc mà nó tạo với mặt phẳng nút. Vì vậy nhiễu xạ kế tia X (dùng để đo cường độ nhiễu xạ) được điều chỉnh để chỉ đo được cường độ nhiễu xạ dưới góc θ bằng góc tới ; trong quang học điều kiện này là điều kiện phản xạ.

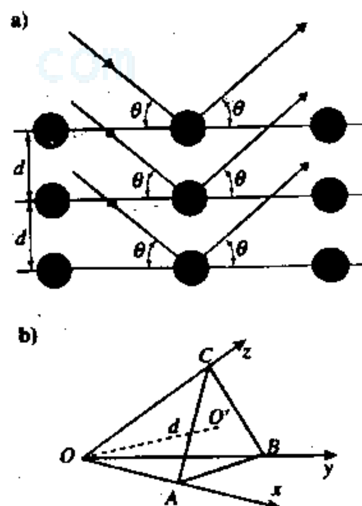
Sự tồn tại một cường độ nhiễu xạ cực đại với góc θ chứng tỏ rằng **định luật Bragg**:

$$2d.\sin\theta = n.\lambda \qquad \text{(V.5)}$$

được thỏa mãn.

Trong hệ thức trên, n là số nguyên và là bậc của nhiễu xạ (nói chung, $n = 1$), ***d*** đặc trưng **khoảng cách mạng lưới**, là khoảng cách giữa hai mặt kế tiếp của họ mặt nút nghiên cứu.

Khoảng cách mạng lưới là đại lượng quan trọng để hiểu biết về tinh thể, vì nó liên hệ với các thông số của mạng.



H.21. *Nhiễu xạ tia X bởi tinh thể:*
a) *nhiễu xạ bởi mặt phẳng nút;*
b) *khoảng cách mạng lưới d.*

Phân tích hình học cho phép chứng minh được rằng, trong **hệ lập phương**:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$ (**h, k, l là những số nguyên đặc trưng tọa độ các điểm A, B, C**) **(V.6)**

Do h, k, l có thể thay đổi không giới hạn nên d có thể nhận vô số giá trị. Khi chỉ xét đến bậc thứ nhất của định luật Bragg ($n = 1$), thì có thể có rất nhiều góc nhiễu xạ θ, do đó việc lý giải phổ nhiễu xạ tia X phải tinh tế.

3 Liên kết trong tinh thể

3.1. Sự cố kết vật chất

Để nghiên cứu sự cố kết một vật liệu ở trạng thái rắn (hoặc trạng thái ngưng tụ, *ký hiệu* là *nt*), nên so sánh năng lượng tổng cộng E_{nt} của trạng thái này với năng lượng E_{cl} của trạng thái cô lập tạo bởi cùng một số phân tử, nguyên tử hay ion như ở trạng thái nghiên cứu, đặt ở cách xa nhau vô hạn. Không thể đo được đại lượng này, nhưng biến thiên năng lượng kèm theo sự chuyển từ trạng thái cô lập sang trạng thái ngưng tụ là **năng lượng cố kết E_c** (*) của hệ mà theo định nghĩa thì chính là đối của **năng lượng liên kết**:

$$E_c = E_{nt} - E_{cl} < 0$$

Giá trị E_c âm vì trạng thái rắn là bền cho đến tận nhiệt độ nóng chảy T_{nc} (hoặc thăng hoa T_{th}).

Lực cố kết, giữ các nguyên tử liên kết với nhau, thay đổi đáng kể từ nguyên tố này đến nguyên tố khác, từ hợp chất này đến hợp chất khác. Nhiệt năng E_{nh} biểu thị chuyển động của nguyên tử dưới tác dụng của nhiệt độ, là đại lượng tăng theo nhiệt độ T, do đó khi tăng nhiệt độ thì giá trị tuyệt đối của năng lượng tổng cộng của hệ giảm và vì vậy làm yếu sự cố kết của cơ cấu.

Sự giảm đột ngột lực cố kết làm sụp đổ cơ cấu tinh thể và chuyển trạng thái của vật chất. Nói chung, việc trạng thái lỏng xuất hiện ở nhiệt độ nóng chảy T_{nc} của tinh thể chứng tỏ có biến thiên năng lượng liên kết khi chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng. Trạng thái của các đơn chất khác nhau ở áp suất $P^o = 1$ bar minh họa hiện tượng này:

1) Các **khí quý**, đều đơn nguyên tử, và các phân tử hai nguyên tử của các nguyên tố có độ âm điện Pauling $\chi_P \geq 3{,}0$ và đihiđro đều là khí ở nhiệt độ thường. Các khí đều có nhiệt độ sôi rất thấp (từ -269^oC của heli đến -35^oC của clo) chứng tỏ lực tương tác giữa các nguyên tử ở trạng thái rắn và lỏng của những chất này là rất yếu.

2) **Thủy ngân** ($T_{nc} = -38^oC$) và **Đibrôm** ($T_{nc} = -7^oC$) là hai đơn chất lỏng duy nhất ở nhiệt độ thường.

3) Tất cả các đơn chất còn lại đều là rắn, lực tương tác khác nhau rất nhiều, nhiệt độ nóng chảy ở trong khoảng giá trị 29^oC (đối với cesi) và 3410^oC (đối với wonfram).

(*) ■ Năng lượng cố kết *biểu thị sự giảm năng lượng của hệ khi các thành phần của nó chuyển từ trạng thái cô lập đến trạng thái ngưng tụ. Năng lượng cố kết E_c là âm.*

■ Năng lượng liên kết *của một hệ tinh thể biểu thị năng lượng cần phải cung cấp cho hệ để phân ly các thành phần của nó sang trạng thái khí. Năng lượng liên kết E_ℓ do đó là dương.*

■ *Trong những điều kiện nhất định sẽ được nêu rõ trong Nhiệt hóa học, hai loại năng lượng này là ngược nhau.*

3.2. Phân loại hóa học các tinh thể

Lực cố kết thay đổi tùy theo bản chất liên kết hóa học. Có thể xét định tính 4 lớp tinh thể khác nhau với những đặc tính riêng như sau (*hình* 23).

kiểu liên kết hóa học	kim loại	cộng hóa trị	ion	phân tử
tinh thể ví dụ	Al	Si	NaCl	I_2
nhiệt độ nóng chảy (^oC)	660	1410	801	113
nhiệt độ sôi (^oC)	2467	2355	1465	184
khối lượng thể tích($(kg.m^{-3})$)	$2,70.10^3$	$2,13.\ 10^3$	$2,16.\ 10^3$	$4,46.\ 10^3$
độ dẫn điện ($S.m^{-1}$)	4.10^7	3.10^1	3.10^{-8}	8.10^{-8}
độ dẫn nhiệt ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	237	149	7	0,449
độ cảm từ ($m^3.mol^{-1}$)	$4,5.\ 10^{-10}$	$-4,1.10^{-10}$	$-1,8.10^{-9}$	$-2,5.\ 10^{-8}$
độ cứng(*) (mohs)	2,9	7,0	2,0	–
màu sắc	xám sáng	xám mờ	không mầu	tím
Tính chất cơ học(**)	dát mỏng được	cứng	ròn	nghiền thành bột được (dễ vụn)
Số láng giềng gần trong tinh thể	12	4	6	1

H.23. *Tính chất đặc trưng của một số tinh thể tùy theo bản chất liên kết hóa học của chúng ở* 300 K.

3.2.1. Tinh thể kim loại

Các chất nguyên chất tương ứng với phần lớn các nguyên tố của Bảng tuần hoàn tồn tại ở trạng thái rắn do có *liên kết kim loại* và do đó có một số tính chất vật lý đặc biệt. Loại chất này được gọi là **kim loại**.

■ **Năng lượng cố kết**

Khái niệm về *khí điện tử tự do* là một mô hình thỏa đáng để giải thích định tính các tính chất của kim loại. Theo mô hình này, mỗi nguyên tử kim loại mất một trong những electron hóa trị của nó và trở thành một cation M^+ nằm cố định trong tinh thể. Do đó:

Liên kết kim loại tạo ra do *tương tác Conlomb* tĩnh điện *giữa* điện tích âm của các electron của *khí điện tử* và *điện tích* dương của các *cation* kim loại.

Về mặt năng lượng, liên kết kim loại được coi là liên kết trung bình, entanpi thăng hoa của các kim loại nói chung nhỏ hơn 500 kJ. mol $^{-1}$. Chỉ một vài kim loại 5*d* (Ta, W, Re, Os) là rất bền, với nhiệt độ nóng chảy rất cao ($\theta_{nc} > 3000^oC$), là ngoại lệ. Chúng được dùng đặc biệt trong ngành hàng không (tuye của động cơ phản lực).

■ **Các tính chất**

Các electron khi không còn liên kết với một nguyên tử riêng biệt nào nữa được gọi là *electron tự do*. Các electron này có thể di chuyển trong toàn bộ tinh thể, làm cho kim loại có độ dẫn điện và dẫn nhiệt cao.

Về mặt quang học, kim loại thể hiện khả năng phản chiếu đặc trưng do sự dịch chuyển electron trong miền năng lượng của ánh sáng nhìn thấy (khả kiến).

(*) Độ cứng *là một đại lượng kinh nghiệm. Trong khoáng vật học hoặc trong cơ học người ta coi đó là lực cản của bề mặt đối với sự mài hoặc va đập. Theo thang đo độ cứng của Mohs, từ* 1 *ở đá tan (hoạt thạch) đến* 10 *ở kim cương, vật liệu độ cứng cao rạch được vật liệu có độ cứng thấp hơn.*

(**) Tính dễ dát mỏng *cùng với tính dễ kéo dài đặc trưng cho tính dễ bị biến dạng cơ học.* Tính cứng *thể hiện sự chống lại biến dạng này.* Tính dễ gẫy vỡ *thể hiện khả năng dễ vỡ do va đập.* Tính dễ vụn *thể hiện khả năng dễ bị chuyển thành bột.*

Các tính chất cơ học của kim loại (độ cứng, độ bền kéo và va đập, tính đàn hồi, tính dát mỏng và tính dễ kéo dài) làm cho chúng trở thành những vật liệu cơ bản của công nghiệp mà bản chất là do chúng có khả năng dự trữ dưới dạng điện tử toàn bộ năng lượng mang lại cho nó từ bên ngoài. Năng lượng đó phụ thuộc phần lớn vào sự có mặt những vi tinh thể trong vật liệu.

3.2.2. Tinh thể cộng hóa trị

Một số nguyên tố, các phi kim, có kiểu liên kết khác. Nguyên tử của chúng có phân lớp *np* chưa đầy đủ electron nên dễ tạo ra liên kết cộng hóa trị. Một ví dụ tốt là cacbon.

Nhắc lại rằng liên kết kiểu này, đã nêu ở *chương* 4, tạo thành bằng các electron dùng chung cho hai nguyên tử, một hay nhiều đôi.

***Tinh thể cộng hóa trị* là tinh thể có các nguyên tử liên kết cộng hóa trị với nhau; một tinh thể kiểu này tạo ra một *đại phân tử cộng hóa trị với kích thước vô hạn*.**

Liên kết **cộng hóa trị đồng nhân** liên kết hai nguyên tử của cùng một nguyên tố. Vì cùng có tính chất điện tử giống nhau nên sự góp phần tạo thành đôi electron là giống hệt nhau. Ví dụ trường hợp liên kết cacbon-cacbon trong kim cương (*xem chương* 6, §2.2.3.)

Kiểu liên kết này cũng có trong hợp chất có công thức chung là A_mB_n, ví dụ cacborunđum SiC (*xem chương* 6, §3.2.3). Hai nguyên tử bản chất khác nhau (do đó độ âm điện khác nhau) nên không phân bố electron giống nhau khi tạo ra liên kết. Vì vậy gọi là liên kết **cộng hóa trị dị nhân**, và một cách thống kê, đôi electron nằm gần nguyên tố có độ âm điện lớn hơn.

Quy tắc bát tử và thập bát tử tiếp tục được áp dụng cho nên số liên kết tạo ra bởi một nguyên tử luôn luôn là **số giới hạn**. Ví dụ: asen (*) có cấu trúc nguyên tử [Ar] $3d^{10}4s^24p^3$, cần nhận thêm ba electron để có cấu trúc electron bền của krypton. Do đó, ở trạng thái rắn, mọi nguyên tử asen đều có ba liên kết cộng hóa trị As- As.

Vì các electron được định vị ưu tiên theo hướng đến các nguyên tử gần nhất nên liên kết là **cứng**. Hệ quả là: **liên kết cộng hóa trị là một liên kết mạnh,** năng lượng cố kết so sánh được với năng lượng của liên kết kim loại (–717 và –446 kJ.mol^{-1} đối với các tinh thể cộng hóa trị của C và Si; –782 và –468 kJ.mol^{-1} đối với các tinh thể kim loại Ta và Ti).

(*) Cấu trúc tinh thể của asen gần với của cacbon graphit (xem chương 6, §2.2.4), đặc trưng bằng sự tồn tại những lớp song song trong đó mỗi nguyên tử asen tạo với hai nguyên tử kề bên những góc As-As-As *bằng* 120°.

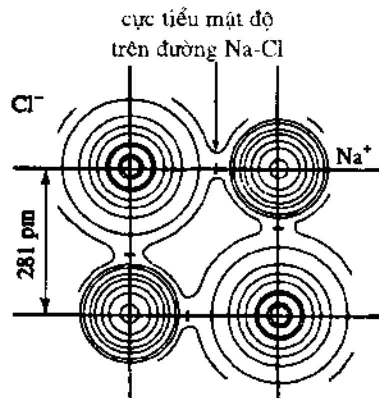
3.2.3. Tinh thể ion

Sự có mặt các ion trong dung dịch nước của muối và trong muối nóng chảy đã được xác lập; đặc biệt là qua việc đo độ dẫn điện của chúng. Tuy nhiên điều này chưa chứng minh được sự tồn tại của các ion trong các tinh thể.

■ **Sự tồn tại của các ion**

Sự tồn tại của các ion đã được chứng minh bằng việc đo cường độ tia X nhiễu xạ bởi tinh thể, rồi được xác nhận bằng đo cộng hưởng từ hạt nhân (NMR).

Ví dụ trong mạng natri clorua NaCl, các nguyên tử trung hòa natri (có 11 electron) và clo (có 17 electron) không tồn tại. Chúng được thay thế bằng các hạt có 10 và 18 electron, tương ứng với các ion Na^+ và Cl^- (*hình* 24). Tính toán điện tích nội tại suy ra được một đường trung hòa, cực tiểu mật độ đẳng điện tử trên đường Na–Cl làm thành bề mặt hình cầu của ion.



H.24. *Các đường đẳng mật độ electron của* NaCl.

■ **Năng lượng cố kết**

Liên kết ion tạo ra do *lực hút tĩnh điện* giữa các ion (thường có cấu trúc khí quý gần nhất) có điện tích ngược dấu và do lực đẩy ở khoảng cách ngắn.

Sự đối xứng của mây electron thường là dạng cầu làm cho tinh thể ion được coi như tập hợp những quả cầu không bằng nhau và mang điện tích. Một số cấu trúc ion sẽ mô tả ở *mục* 3 *chương* 6.

Trong những tinh thể ion C_xA_y, **độ ion của liên kết về lý thuyết phải là 100%** nhưng hiếm có như vậy (xem §3.3). **Đặc tính ion càng rõ khi hiệu độ âm điện giữa *A* và *B* càng lớn**: liên kết ion đòi hỏi sự kết hợp của một nguyên tố có độ âm điện nhỏ (nằm ở dưới và phía trái của bảng tuần hoàn) với các nguyên tố âm điện mạnh (ở trên và phía phải). Hai điều kiện này giải thích tại sao các halogenua kiềm là những tinh thể ion bền, năng lượng cố kết dao động trong khoảng từ – 400 đến –900 $kJ.mol^{-1}$.

■ **Các tính chất**

Các hạt tích điện ở đây là các ion (cation và anion). Khối lượng và thể tích của chúng lớn hơn của electron rất nhiều (ion $^{35}Cl^-$ có khối lượng lớn hơn khối lượng electron khoảng 65000 lần). Vì vậy chúng rất khó chuyển động trong mạng tinh thể. Ở trạng thái rắn, các hợp chất này có độ dẫn điện rất nhỏ, nhưng chúng là những chất dẫn điện tốt ở trạng thái nóng chảy hoặc trong dung dịch (chất điện ly).

3.2.4. Tinh thể phân tử

3.2.4.1. Tương tác Van der Waals

Các tinh thể phân tử bao gồm những phân tử trung hòa.

■ **Năng lượng cố kết**

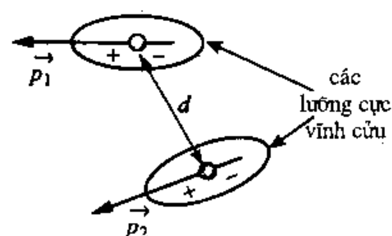
Trong các tinh thể phân tử, sự cố kết có được là do các *tương tác tĩnh điện lưỡng cực - lưỡng cực*.

• *Sự định hướng hai lưỡng cực vĩnh cửu.*

Năng lượng tương tác giữa hai lưỡng cực với các momen lưỡng cực $\overrightarrow{p_1}$ và $\overrightarrow{p_2}$, ở khoảng cách *d* (*hình* 25) có tên là ***năng lượng Keesom***, biểu thị ở mức độ vi mô như sau:

$$E_K = -\frac{2}{3}.\frac{p_1^2.p_2^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2}.\frac{1}{k_B.T}.\frac{1}{d^6} = -K_K.\frac{1}{d^6}$$

Năng lượng Keesom có ở các phân tử phân cực như CO, HI, SO_2, PH_3,...



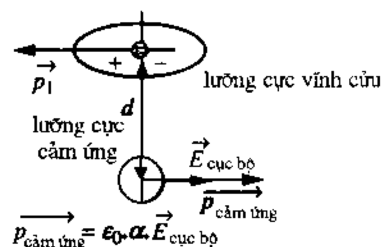
H.25. *Tương tác giữa các lưỡng cực. Các lưỡng cực vĩnh cửu không cần phải ở trên cùng một đường thẳng hay trên cùng một mặt phẳng.*

• *Biến dạng phân tử* (*hình* 26)

Năng lượng biến dạng phân tử, dù phân cực hay không, do ảnh hưởng của điện trường $\vec{E}$ tạo ra bởi lưỡng cực $\vec{p}$ lân cận gọi là **năng lượng Debye**. Năng lượng này phụ thuộc độ phân cực α của nó, α tăng theo thể tích của lưỡng cực. Ở mức độ vi mô, năng lượng Debye E_D có dạng:

$$E_D = -2\frac{\alpha . p^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2}.\frac{1}{d^6} = -K_D.\frac{1}{d^6}$$

Năng lượng đó làm phân cực một phân tử không phân cực ví dụ như N_2, Cl_2 hay O_2, tạo cho chúng một momen lưỡng cực cảm ứng bởi một phân tử có cực. Đặc biệt là trường hợp của hiđrat clo $Cl_2 .n H_2O$ ở trạng thái rắn.



H.26. *Biến dạng của một phân tử dưới tác dụng của một lưỡng cực vĩnh cửu.*

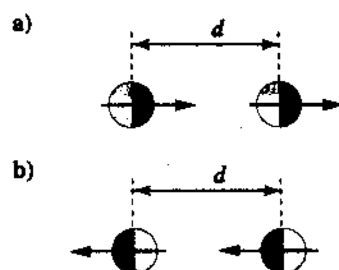
• *Sự khuếch tán giữa hai lưỡng cực vĩnh cửu hoặc cảm ứng* (*hình* 27)

Năng lượng tương ứng gọi là **năng lượng London** E_L. Nó là do những dao động liên hợp với tần số ν_0 và phụ thuộc năng lượng ion hóa E_i. Ở mức độ vi mô:

$$E_L = -\frac{3}{2}.\frac{E_{i1}.E_{i2}}{E_{i1}+E_{i2}}.\frac{\alpha_1.\alpha_2}{(4\pi\varepsilon_0)^2}.\frac{1}{d^6} = -K_L.\frac{1}{d^6}$$

Hiện tượng khuếch tán liên quan đến mọi phân tử dù chúng có momen lưỡng cực vĩnh cửu hay không.

Trong các phân tử không phân cực tồn tại một độ phân cực tức thời xuất hiện do, ở mọi thời điểm, các trọng tâm điện tích dương và âm là khác nhau, ngay cả khi về mặt thống kê thì $\vec{p} = \vec{0}$. Điều đó cho phép giải thích sự khuếch tán là tương tác duy nhất trong các phân tử của đơn chất.



H.27. *Sự khuếch tán giữa các lưỡng cực ở các thời điểm* :

a) t ; **b)** $t + \frac{T}{2}$ (*với* $T = \frac{1}{\nu_0}$)

So sánh ba hệ số tương tác cho thấy ưu thế của năng lượng khuếch tán và sự giảm các năng lượng khác khi độ phân cực α tăng (*hình* 28).

hợp chất	**p (D)**	**$\alpha/4\pi E_0$ (10^{-30} đ.v. S.I)**	**K_K (định hướng)**	**K_D (biến dạng)**	**K_L (khuếch tán)**
Cl_2	0	4,61	0	0	20,2
CH_4	0	2,60	0	0	7,04
Ar	0	1,63	0	0	3,07
CO	0,12	1,99	< 0,001	0,004	4,03
HI	0,38	0,35	0,02	0,11	27,0
HBr	0,79	3,58	0,38	0,28	12,2
HCl	1,07	2,63	1,14	0,41	6,86
NH_3	1,40	2,21	5,06	0,52	3,97
H_2O	1,85	1,48	11,4	0,61	1,99

H.28. *Các hệ số mol của các tương tác phân tử* (*) *ở* 298K (*tính theo* 10^{-57} kJ.m^6.mol^{-1}).

(*) *Để tìm lại những giá trị của* K_K, K_D *và* K_L *của bảng này, phải nhân những biểu thức tương ứng của* E_K, E_D *và* E_L *với* N_A.

Lực hút giữa các phân tử, gọi là *lực Van der Waals*, biến thiên theo d^{-7}. Nó là do sự kết hợp ba loại năng lượng trên; các năng lượng này biến thiên theo d^{-6} và luôn luôn âm. Tương tác Van der Waals không định hướng và có đối xứng cầu.

Ngược với lực này là lực đẩy giữa các vỏ electron của các phân tử. Ảnh hưởng của lực đẩy này được xác định bằng một số hạng kinh nghiệm có dấu dương, gọi là **năng lượng Lennard- Jones**, biến thiên theo d^{-12}.

Vì phụ thuộc nhiều vào khoảng cách giữa các nguyên tử hơn là những lực Coulomb (biến thiên theo d^{-2}) cho nên các lực Van der Waals có thể bỏ qua được so với các lực Coulomb khi khoảng cách nguyên tử vượt quá 300 pm. Vì vậy chúng thực tế không có tác dụng ở xa hơn ô mạng cơ bản.

■ **Các tính chất**

Vì các electron định vị trên lớp hóa trị của các nguyên tử cho nên các tinh thể phân tử là những chất cách điện. Trong các hợp chất phân tử, năng lượng cố kết nói chung nhỏ, cỡ vài kJ. mol $^{-1}$ (+6,7 và 23,0 là nhiệt thăng hoa của agon và của diclo). Khi không có momen lưỡng cực vĩnh cửu thì chỉ lực London là có ở các hợp chất và nó quyết định sự cố kết trong tinh thể phân tử.

Từ đó có thể thấy rằng năng lượng và nhiệt độ chuyển trạng thái của hợp chất phân tử không cao. Ví dụ nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của hidro đều rất nhỏ ($\theta_{nc} = -259^{o}C$, $\theta_{s} = -253^{o}C$), nhiệt thăng hoa chỉ là +1,3kJ. mol $^{-1}$.

▶ **Để tập luyện: BT 6.**

3.2.4.2. Cấu trúc tinh thể phân tử

Xét một số ví dụ minh họa cách tập hợp phân tử ở trạng thái rắn. Vì tương tác phân tử theo kiểu Van der Waals nên lực cố kết yếu.

■ **Cấu trúc của khí quý**

Ví dụ đơn giản nhất về tinh thể phân tử là khí quý ở trạng thái rắn. Tổ chức tinh thể của nó là tập hợp những nguyên tử trung hòa (vì phân tử của nó chỉ gồm một nguyên tử) kết hợp với nhau bằng lực tương tác không định hướng. Cấu trúc của chúng gần với kim loại và được xét ở *mục* 2 *chương* 6: trừ heli, các tinh thể khí quý thuộc kiểu lập phương tâm mặt.

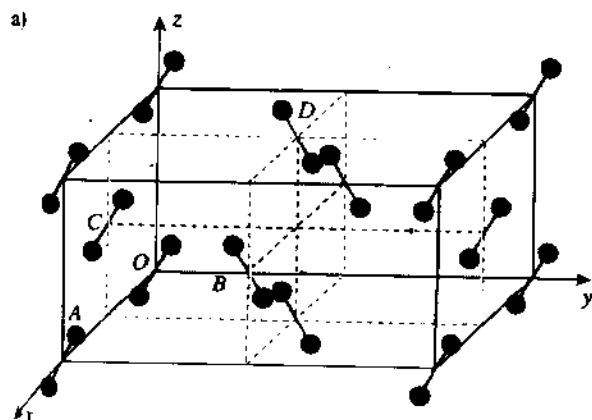
■ **Cấu trúc của halogen**

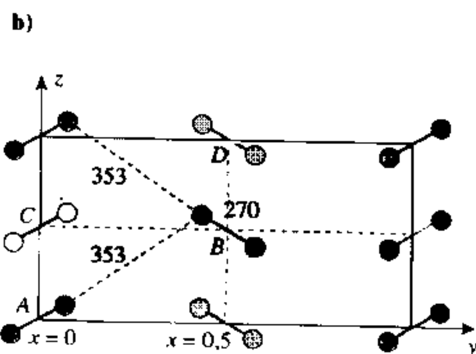
Halogen là một ví dụ khác về hợp chất phân tử. Tuân theo quy tắc bát tử, cấu hình hóa trị với 7 electron của nguyên tử chỉ cho phép hình thành một liên kết cộng hóa trị. Các đơn chất do đó tạo bởi các phân tử hai nguyên tử X_2. Các phân tử này không có đối xứng cầu. Cấu trúc tinh thể của chúng phức tạp hơn của khí quý.

Trừ cấu trúc tinh thể của diflo còn chưa biết, ba halogen còn lại kết tinh cùng một kiểu cấu trúc. Mạng lưới của chúng có đối xứng kiểu trực thoi với các thông số của iot là: a = 725 pm, b = 977 pm, c = 478 pm (*hình* 29).

Thực thể nhỏ nhất có thể tái tạo được do tịnh tiến trong không gian (*hình* 29a), theo định nghĩa là mắt cơ sở của mạng, là nhóm I_2. Tính chất này xác nhận sự có phân tử điiot ở trạng thái rắn.

So sánh những khoảng cách khác nhau giữa hai nguyên tử iot-iot cho thấy có hai kiểu kết hợp đối với mỗi nguyên tử (*hình* 29b).





H.29. *Cấu trúc tinh thể của điiot:*
a) *Biểu diễn không gian;*
b) *Hình chiếu của ô mạng trên mặt phẳng yOz. Khoảng cách giữa các nguyên tử ghi trên hình là theo* pm.

• Khoảng cách ngắn nhất (d_1 = 270 pm) tương ứng với phân tử. Giá trị của nó thực tế trùng với giá trị đo được cho phân tử này ở pha hơi ($d_{hơi}$ = 268 pm). Sự giống nhau này thể hiện rằng liên kết cộng hóa trị I-I thực tế không thay đổi khi thăng hoa. Cũng như vậy với điclo và đibrom.

• Khoảng cách giữa hai nguyên tử iot của hai phân tử khác nhau rõ ràng là lớn hơn: những láng giềng gần nhất của một nguyên tử là ở khoảng cách d_2 = 353 pm.

Trong ô mạng cơ bản của điiot, mọi tâm phân tử I_2 đều ở các đỉnh và tâm các mặt của ô mạng trực thoi. Cô lập các mất I_2 còn lại ta mô tả được cấu trúc của điiot theo kiểu tâm mặt F.

Thực tế, các phân tử I_2 định hướng song song nhau, (*A* với *C*, *B* với *D*) theo hai hướng trong không gian (*hình* 29a), đối xứng với nhau qua mặt phẳng *xOz* và tạo ra với mặt phẳng đó một góc khoảng 32°. Kết quả là chỉ có một mặt *xOz* là có mất ở tâm.

Điiot kết tinh trong hệ trực thoi tâm đáy S.

Tương tác giữa các phân tử chỉ dựa trên hiện tượng **khuếch tán**; giá trị nhỏ của nó giải thích tại sao điiot dễ thăng hoa, bốc hơi tím khi nhiệt độ mới gần $60^{\circ}C$.

Khoảng cách d_2, biểu thị khoảng cách tối thiểu mà hai phân tử điiot có thể lại gần trong tinh thể, cho phép xác định **bán kính Van der Waals** của iot.

Theo định nghĩa, bán kính này được tính trong mô hình phân tử compac (chặt xít) (*xem chương* 6, §2) và bằng nửa d_2, tức là 176 pm (với điclo là 167 pm và với đibrom là 177 pm).

Áp dụng 4

Khối lượng mol của iot là $M_I = 126{,}9\ g.mol^{-1}$; *tỉ trọng của iot rắn là* $d = 4{,}93$.

1) *Từ thông số mạng xác định số phân tử điiot có trong ô mạng cơ bản vẽ trên hình 29.*

2) *Kiểm tra kết quả dựa vào sơ đồ cấu trúc tinh thể của nó.*

1) Khối lượng thể tích của điiot là $\rho = 4{,}93.10^3 kg.m^{-3}$. Theo hệ thức **(V.4)**, số mắt I_2 là:

$$Z = \frac{V.N_A.\rho}{M(I_2)} = \frac{a.b.c.N_A\rho}{2M(I)}$$

$$= \frac{725.10^{-12}.977.10^{-12}.478.10^{-12}.6{,}02.10^{23}.4{,}93.10^3}{2.126{,}9.10^{-3}} = 3{,}96$$

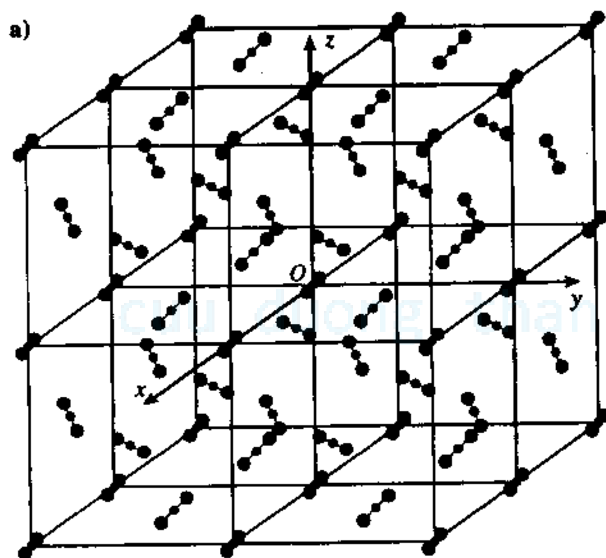
vì số này phải nguyên nên Z = 4 phân tử điiot ở một ô mạng.

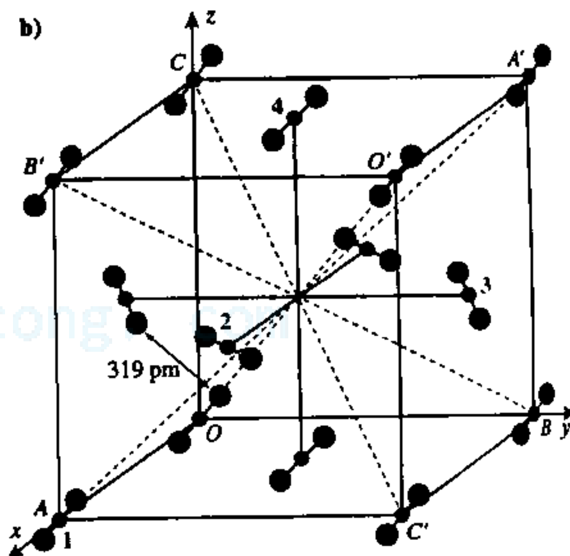
2) Cũng có thể tính số phân tử có trong một ô mạng khi tính số mắt ở đỉnh và tâm mặt của ô mạng đó như sau:

$$N = (8.\frac{1}{8}) + (6.\frac{1}{2}) = 4 \text{ mắt } I_2$$

■ **Cấu trúc của tuyết cacbonic**

Tuyết cacbonic là tên của cacbon đioxit ở trạng thái rắn. Nó thăng hoa dưới áp suất khí quyển ở nhiệt độ $\theta = -78{,}5°C$. Mô hình VSEPR (*chương* 4) cho biết phân tử cacbon đioxit là thẳng; ở trạng thái khí, khoảng cách giữa các nhân C–O là 116 pm. Như ở trạng thái khí, tuyết cacbonic tạo bởi phân tử thẳng CO_2; nó có cấu trúc lập phương (*hình* 30a) với thông số a = 558 pm.





H.30. *Cấu trúc tinh thể của nước đá khô:* **a)** *biểu diễn không gian,* **b)** *ô mạng cơ bản.*

Các phân tử ba nguyên tử CO_2 định hướng song song với đường chéo của hình lập phương (*hình* 30b). Các mắt nằm ở đỉnh ô mạng, ví dụ mắt 1, song song với đường chéo *OO'*; các mắt 2 ở tâm các mặt trước và sau thì song song với đường chéo *BB'*; các mắt 3 ở tâm các mặt phải và trái thì song song với đường chéo *CC'* và các mắt 4 liên quan đến tâm các mặt trên và dưới thì song song với đường chéo *AA'*.

Trong cấu trúc của tuyết cacbonic, các **nguyên tử cacbon** nằm ở các đỉnh và ở tâm mặt hình lập phương tạo thành **mạng lập phương tâm mặt F**. Vị trí của chúng cũng là vị trí của tâm các mắt CO_2 do đó các nguyên tử C cũng tạo thành mạng F.

Các nguyên tử oxi thuộc hai mắt định vị ở đỉnh và tâm của một mặt kề nên không tương ứng với phép tịnh tiến đặc trưng của mạng F (*xem* §2.3.2). **Các nguyên tử oxi** tạo ra một **mạng lập phương đơn giản P**.

Nếu một mạng tinh thể được tạo ra từ nhiều mạng con, nó phải thỏa mãn các điều kiện đối xứng của mỗi mạng con. Đối xứng tổng cộng của nó thường là đối xứng của mạng con kém đối xứng nhất (kiểu P của các nguyên tử O chứ không phải là kiểu F của các nguyên tử C).

Tuyết cacbonic kết tinh trong kiểu lập phương đơn giản P; cấu trúc này có thể coi là cấu trúc giả lập phương tâm mặt.

Khoảng cách nội phân tử giữa hai nguyên tử oxi của cùng một mắt là d_1 = 212 pm, khoảng cách cacbon-oxi (d_{C-O} =106 pm) ngắn hơn rõ rệt so với trong phân tử khí; hiện tượng này liên quan với sự dao động yếu của tuyết cacbonic.

Phân tích những khoảng cách khác nhau giữa một nguyên tử oxi và những láng giềng của nó cho ta thấy những láng giềng gần nhất nằm ở khoảng cách d_2 = 319 pm, suy ra bán kính Van der Waals của oxi là 159 pm.

Cấu trúc giả lập phương này cũng là cấu trúc của đinitơ oxit (hay nitơ protoxit) N_2O và của hiđro selenua H_2Se.

▶ **Để tập luyện: BT 7.**

3.2.4.3. Liên kết hiđro

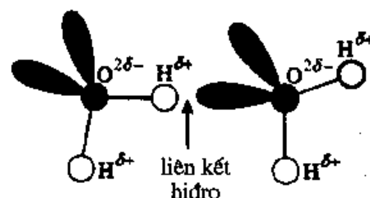
Một số hợp chất phân tử chứa hiđro có thể tạo ra kiểu tương tác mới giữa các phân tử, gọi là **liên kết hiđro**, ví dụ H_2O ở trạng thái rắn hay lỏng, HF ở trạng thái vật lý bất kỳ.

Như đã biết ở trung học, liên kết này tạo ra trạng thái ngưng tụ (rắn hoặc lỏng) giữa hai phân tử phân cực chứa hiđro do kết hợp hai tâm điện tích ngược dấu (*hình* 31).

Những tương tác này chồng chất lên các lực Van der Waals (*hình* 31).

Liên kết hiđro, thường biểu diễn là $A - H \cdots B$, tạo ra từ một tương tác giữa một nguyên tử hiđro liên kết với một nguyên tử âm điện A (A =N, O, F, ...) và một nguyên tử âm điện B mang một đôi electron tự do (B = N, O, halogen, ...).

Liên kết hiđro xuất hiện giữa hai lưỡng cực có mômen lưỡng cực $\overrightarrow{p_i}$ đáng kể do A và B có độ âm điện lớn và hai lưỡng cực này rất gần nhau do hiđro có kích thước nhỏ. Vì vậy năng lượng E_{LH} của liên kết hiđro rõ ràng là quan trọng hơn năng lượng London (*hình* 32).



H.31. *Tạo ra một liên kết hiđro giữa hai phân tử nước.*

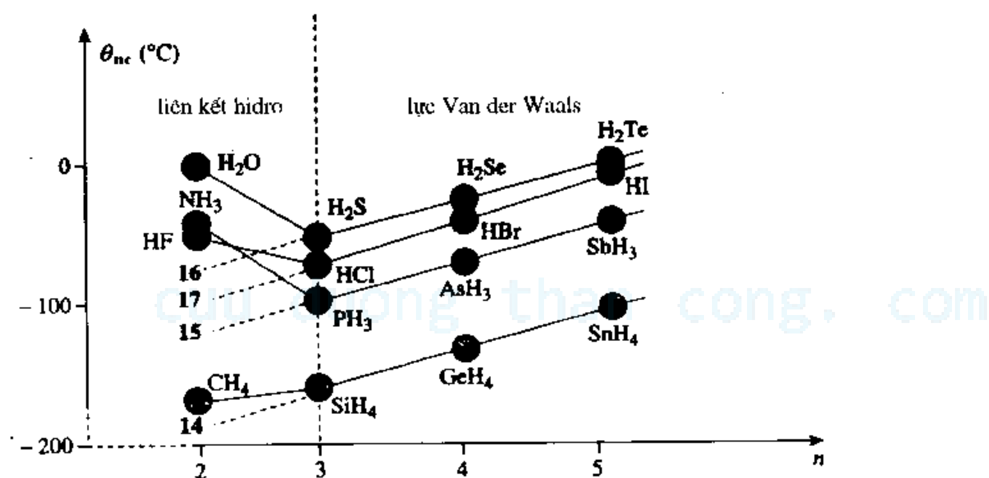
Kiểu	vật liệu	trạng thái	$d_{H...B}$ (pm)	E_{LH} (kJ.mol^{-1})
F–H... F⁻	KHF_2	tinh thể	226	-96
F–H...F	HF	hơi	255	-29
O–H...O	H_2O	tinh thể	276	-25
O–H...O	$(CH_3-COOH)_2$	hơi	-	-33
N–H...F–	NH_4F	tinh thể	263	-21
N–H...N	NH_3	tinh thể	340	-5

◀ **H.32.** *Các đặc trưng của liên kết hiđro trong một số hợp chất.*

Sự tồn tại của liên kết hiđro, cho phép giải thích hợp lý một số tính chất hóa lý có vẻ lạ lùng:

■ **Tính không liên tục** trong sự biến đổi các tính chất vật lý của những hợp chất chứa hiđro BH_q với các phi kim B ở các cột từ **15** đến **17**. Hiện tượng này hầu như không có ở các nguyên tố ở cột **14** vì chúng không tạo ra liên kết hiđro.

Chuyển từ miền ưu thế liên kết hiđro đến miền ưu thế lực Van der Waals thể hiện rõ rệt qua các điểm gẫy trên đường cong biểu thị nhiệt độ nóng chảy θ_{nc} của các hợp chất đồng dạng BH_q biến thiên theo số thứ tự n của chu kỳ (*hình* 33).



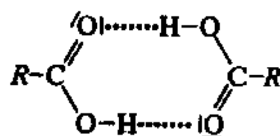
H.33. *Biến thiên nhiệt độ nóng chảy các hợp chất của hiđro với các nguyên tố ở cùng một cột của bảng tuần hoàn.*
Nó cho thấy ảnh hưởng tương đối của lực Van der Waals và của liên kết hiđro.

Nhiệt độ nóng chảy tăng bất thường ở các hợp chất hiđro ở chu kỳ 2 (HF, H_2O, NH_3) chứng minh tồn tại liên kết hiđro ở trạng thái rắn.

Các phi kim B đều có các cấu trúc electron ngoài cùng là ns^2np^x ; sự biến dạng vỏ electron hóa trị (độ phân cực) càng dễ khi tăng số lượng tử n. Sự

tăng nhiệt độ nóng chảy các hợp chất chứa hiđro BH_q khi đi từ trên xuống dưới một cột có hệ quả trực tiếp là sự tăng độ phân cực của B.

■ **Dime hóa** các axit cacboxylic R–COOH: hidro ở nhóm hiđroxit –OH của một phân tử liên kết với oxi của nhóm cacbonyl C=O của phân tử khác (*hình* 34).



H.34. *Dime hóa các phân tử axit cacboxylic* R-COOH.

Áp dụng 5

Axit benzenđicacboxylic là một điaxit có hai đồng phân vị trí, ortho – đối với axit phtalic và para – với axit terephtalic.

1) *Hãy chỉ ra bản chất liên kết hiđro có thể tạo ra trong mỗi axit trên.*

2) *Từ đó suy ra đồng phân nào có độ nóng chảy cao hơn.*

1) Axit phtalic (hay axit benzen-1,2-đicacboxylic) có thể tạo ra các liên kết hiđro *bên trong* phân tử và *giữa* các phân tử (*hình* 35a).

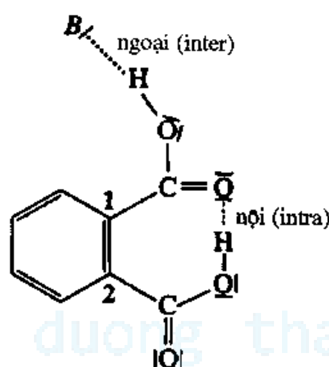
Ngược lại, axit terephtalic (hay axit benzen-1,4-đicacboxylic) chỉ tạo được liên kết hiđro *giữa* các phân tử (*hình* 35b).

2) Axit phtalic chỉ có một khả năng kết hợp giữa các phân tử.

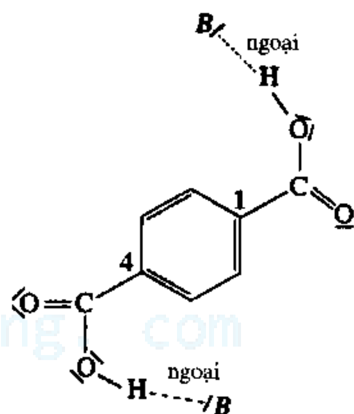
Mỗi phân tử axit terephtalic có thể tạo ra kết hợp phân tử với hai phân tử bên cạnh.

Do đó tinh thể axit terephtalic bền hơn đồng phân ortho của nó vì có hai liên kết cần phải phá; nó thăng hoa ở nhiệt cao hơn nhiệt độ nóng chảy của đồng phân của nó

$$\theta_{nc}\,(\text{ortho}) = 210^{\circ}\text{C}\,,\ \theta_{th}\,(\text{para}) > 300^{\circ}\text{C}$$



a) ortho



b) para

H.35. *Cấu trúc các axit benzenđicacboxylic.*

▶ **Để tập luyện: BT 8.**

3.3. Tinh thể thực

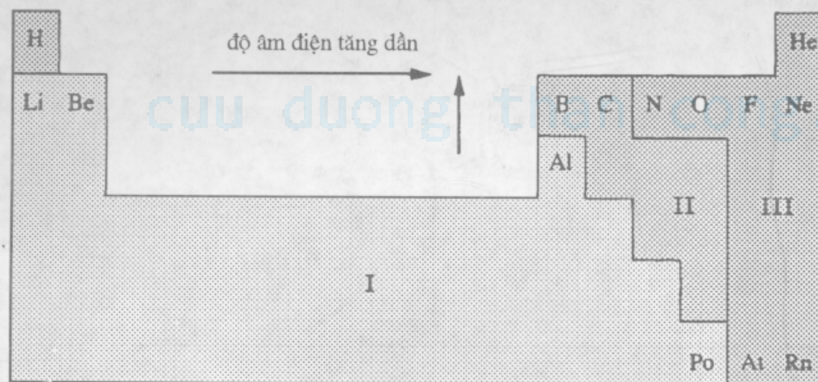
Bốn kiểu tinh thể nêu ở trên thực tế là những trường hợp giới hạn và là những cấu trúc mô hình. Các tinh thể thực là nằm giữa bốn kiểu đó. Chúng thuộc loại nào là tùy theo tính chất vật lý của chúng.

kiểu tinh thể / tính chất vật lý	tinh thể kim loại	tinh thể ion	tinh thể cộng hóa trị	tinh thể phân tử
nhiệt độ nóng chảy	thay đổi	khá cao	cao	thấp
hệ số dãn nở nhiệt	mạnh	yếu	yếu	mạnh
tính chất cơ học	độ cứng thay đổi (dát mỏng)	độ cứng mạnh (tinh thể cứng)	độ cứng mạnh (tinh thể cứng)	độ cứng yếu (tinh thể mềm)
độ cảm từ	thuận từ ($\chi > 0$)	nghịch từ ($\chi < 0$)	nghịch từ ($\chi < 0$)	nghịch từ ($\chi < 0$)
độ dẫn điện σ	cao (electron)	bình thường	yếu (bán dẫn) rất yếu(cách điện)	0 (cách điện)
quan hệ độ dẫn và nhiệt độ	σ giảm khi T tăng	σ tăng khi T tăng	σ tăng khi T tăng	σ không đổi khi T tăng
hấp thụ ánh sáng	tinh thể mờ đục	tương tự các ion	thay đổi	không phụ thuộc trạng thái vật lý
liên kết	không định hướng	không định hướng	định hướng	không định hướng
ví dụ	Na	CaF_2	kim cương	khí quý

H.36. *So sánh các kiểu tinh thể khác nhau.*

Tuy nhiên không cần biết tất cả những tính chất này khi dự đoán (với gần đúng khá tốt) về bản chất của liên kết chủ yếu của hầu hết các chất khoáng:

• Với các **đơn chất**, đặc tính của liên kết phụ thuộc trước hết vào vị trí của nguyên tố trong bảng tuần hoàn (*hình* 37): các kim loại nằm ở phía trái (**vùng I**) đường gấp khúc (đi từ một đầu ở giữa B và Al đến một đầu ở giữa Po và At) ; phi kim nằm ở phía phải gồm cả hai **vùng II và III** (thêm cả hiđro vào đây) đặc trưng bằng kiểu liên kết cộng hóa trị hoặc phân tử tùy theo trường hợp; với khí quý là liên kết phân tử.



H.37. *Liên kết ưu thế của các đơn chất:*
I. *kim loại ;*
II. *cộng hóa trị ;*
III. *phân tử.*

• Với các **hợp chất** (trừ các hợp kim), liên kết hoặc kiểu ion, hoặc kiểu cộng hóa trị.

Độ ion (hay phần trăm ion) I_{AB} của liên kết

Phần trăm ion I_{AB} là số đo đặc tính ion của liên kết A–B.

• *xác định bằng cách so sánh các momen lưỡng cực thực nghiệm p_{tn} và lý thuyết p_{lt} của liên kết :*

$$I_{AB} = 100.\frac{p_{tn}}{p_{lt}}$$

• *biểu thị theo lý thuyết Pauling bằng hệ thức kinh nghiệm giữa độ âm điện của hai nguyên tố;*

$$I_{AB} = 100.\left[1 - \exp\left(-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}\right)\right]$$

Không có liên kết thuần túy ion nhưng có thể có liên kết thuần túy cộng hóa trị khi, theo hệ thức Pauling, hiệu độ âm điện $\Delta\chi_P = |\chi_A - \chi_B|$ bằng không. Đó là trường hợp photphin PH_3, ngoài trường hợp những đơn chất như các dạng thù hình kim cương và graphit của cacbon.

Trong thực tế, liên kết được coi là ion nếu độ ion I_{AB} lớn hơn 50%. Giải phương trình Pauling thì khi đó $\Delta\chi_P > 1,6$.

Nói chung, liên kết cộng hóa trị sẽ là ưu thế khi hai nguyên tố A và B đều nằm ở trung tâm của Bảng tuần hoàn. Hiệu độ âm điện giữa hai nguyên tố thường là nhỏ, trừ trường hợp tương tác giữa các loại kiềm (cột **1**) hay kiềm thổ (cột **2**) ($\chi_P < 1,0$) với một halogen (cột **17**) hoặc một trong ba nguyên tố nitơ, oxi, lưu huỳnh ($\chi_P > 2,5$).

Áp dụng 6

Ở nhiệt độ môi trường, các hiđro halogenua HX đều là khí. Khoảng cách giữa các hạt nhân d, ở nhiệt độ môi trường, momen lưỡng cực thực nghiệm của chúng như sau:

hợp chất	HF	HCl	HBr	HI
d_{HX} (theo pm)	91,8	127,4	140,8	160,8
p_{tn} (theo D)	1,82	1,07	0,79	0,38
θ_{nc} (theo °C)	–83	–114	–87	–51

1) *Xác định tính ion của các liên kết* H–*X*.

2) *So sánh các kết quả này với kết quả thu được nhờ mô hình độ ion của Pauling. Kết luận.*

3) *Giải thích biến thiên nhiệt độ nóng chảy của chúng.*

Độ âm điện Pauling: H: 2,20; F: 3,98; Cl:3,16; Br: 2,96; I: 2,66.

1) Điện tích lý thuyết của các hợp chất đều là $q = 1,6.10^{-19}$ C. Momen lưỡng cực lý thuyết biểu thị theo debye; d_{HX} theo pm:

$$p_{lt}(HX) = \frac{d_{HX}.10^{-12}.1,6.10^{-19}}{3,33.10^{-30}}$$

$$= 4,80\,.\,10^{-2}\,.\,d_{HX} \text{ với } d_{HX} \text{ theo pm.}$$

Độ ion của liên kết H–X:

$$I_{H-X} = 100.\frac{p_{tn}(HX)}{p_{lt}(HX)}$$

hợp chất	HF	HCl	HBr	HI
p_{lt} (theo D)	4,41	6,12	6,77	7,73
I_{H-X}	41,3	17,5	11,7	4,9

2) Độ ion cũng phụ thuộc vào hiệu độ âm điện $\Delta\chi_P = \chi_X - \chi_H$.

hợp chất	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta\chi_P$	1,78	0,96	0,76	0,46
I_{H-X}	54,7	20,6	8,6	5,2

Trừ HF, sai khác tương đối về giá trị I_{H-X} xác định theo hai cách là có thể chấp nhận được

Kết quả tính theo phương pháp ở câu 1 là chính xác hơn vì trực tiếp rút ra từ thực nghiệm.

3) Ngay như nếu HF có thể hiện một phần đặc tính ion thì những hiđro halogennua đều được coi như những hợp chất cộng hóa trị.

Ngoài liên kết cộng hóa trị nội phân tử này, ở trạng thái rắn còn có tương tác giữa các phân tử kiểu London. Liên quan đến độ phân cực α, nó tăng theo số thứ tự nguyên tử của nguyên tố do đó θ_{nc} tăng theo Z (bất thường về nhiệt độ ở HF do có tạo liên kết hidro).

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

ĐỊNH NGHĨA VÀ TÍNH CHẤT

• *Yếu tố đối xứng:* Toán tử biến đổi một hình F thành một hình F' hoàn toàn không phân biệt được với nhau.

• *Hệ tinh thể:* Tổ hợp các yếu tố đối xứng đặc trưng ở mức độ vĩ mô bởi một đa diện hình học và một tập hợp các đối xứng đặc thù.

• *Mắt:* thực thể nhỏ nhất có thể được tái tạo một cách tuần hoàn trong hình F; ở mức độ vi mô nó là các tiểu phân (nguyên tử, ion hay phân tử).

• *Mạng:* tập hợp tuần hoàn những điểm được xây dựng trên ba vectơ cơ sở $\vec{a}$, $\vec{b}$ và $\vec{c}$ tạo nên quỹ tích của mắt.

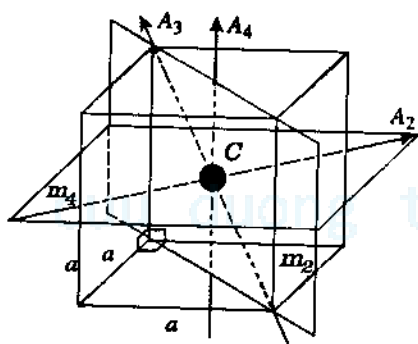
• *Nút:* Vị trí đặc biệt của mạng nơi có một mắt (ở một trong những điểm đặc biệt của mạng); nó được suy ra từ gốc mạng nhờ phép tịnh tiến: $\vec{t} = m.\vec{a} + n.\vec{b} + p.\vec{c}$

• *Ô mạng cơ bản:* Với một hệ tinh thể đã cho, ô mạng cơ bản là thể tích tối thiểu của không gian mà bằng phép tịnh tiến $\vec{t}$ lại thu được tinh thể; một ô mạng có thể chứa một mắt (ô mạng đơn) hay nhiều mắt (ô mạng bội).

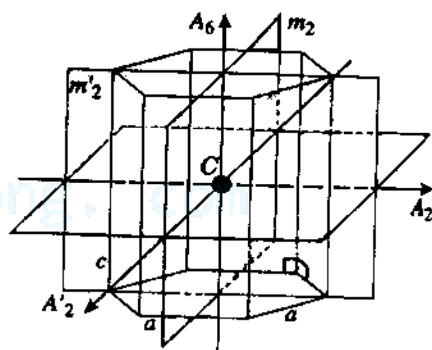
• *Kiểu mạng:* tập hợp đặc thù các mắt trong một ô mạng cơ bản.

• *Tinh thể:* tập hợp ba chiều tạo nên bởi một mạng xác định.

■ CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA HỆ TINH THỂ



các yếu tố đối xứng của hệ lập phương



các yếu tố đối xứng của hệ sáu phương

hệ tinh thể	*thông số*	*góc*
lập phương	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$
sáu phương	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}$; $\gamma = \frac{2}{3}\pi$

■ CÁC MẠNG BRAVAIS

kiểu	*đơn giản*	*tâm khối*	*tâm đáy*	*tâm mặt*
ký hiệu	**P**	**I**	**S**	**F**
số mắt *Z*	**1**	**2**	**2**	**4**
vị trí mắt	**đỉnh**	**đỉnh + tâm ô mạng**	**đỉnh + tâm hai mặt song song**	**đỉnh + tâm các mặt**

■ CÁC HỆ THỨC QUAN TRỌNG TRONG TINH THỂ HỌC

• ***Thể tích một mắt:*** $V = (\vec{a} \wedge \vec{b}).\vec{c}$

– **với một lăng trụ thẳng đáy vuông (hay chữ nhật) :** $V = a \, . \, b \, . \, c$

– **với một lăng trụ thẳng đáy hình bình hành (hoặc thoi):** $V = a \, . \, b \, . \, c \, . \sin \alpha$

• ***Khối lượng thể tích:*** $\rho = \dfrac{M.Z}{V.N_A}$

trong đó *M, V* và *Z* tương ứng là khối lượng mol của mắt, thể tích và số mắt của ô mạng

■ SO SÁNH CÁC LIÊN KẾT

• ***Liên kết kim loại:*** **kết quả của tương tác Coulomb tĩnh điện giữa điện tích âm của electron và điện tích dương của các cation kim loại** M^+.

• ***Liên kết cộng hóa trị:*** **kết quả góp chung một cặp electron của hai nguyên tử ; tinh thể cộng hóa trị là một đại phân tử cộng hóa trị có kích thước vô hạn.**

• ***Liên kết ion:*** **kết quả của lực hút tĩnh điện giữa các ion điện tích ngược dấu và lực đẩy ở khoảng cách ngắn.**

Liên kết giữa các phân tử (liên kết Van der Waals): **kết quả của tương tác tĩnh điện lưỡng cực - lưỡng cực.**

• ***Liên kết hiđro:*** **kết quả của tương tác giữa một nguyên tử hiđro liên kết với một nguyên tử âm điện *A* (*A* = N, O, F, ...) và một nguyên tử âm điện *B* mang một đôi electron tự do (*B* = N, O, halogen,...); theo quy ước ký hiệu là *A* – H ... *B*.**

Bài tập

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Yếu tố đối xứng

Xác định các yếu tố đối xứng của các hình hình học phẳng sau: đoạn thẳng, tam giác cân, tam giác đều, hình bình hành, chữ nhật, thoi, vuông.

2 Khảo sát mạng

Một mạng ba chiều R cấu tạo bởi sự kết hợp hai mạng lập phương giống nhau C_1 và C_2 với thông số a_c, sao cho gốc O_2 của C_2 là tâm của mặt xO_1y.

1) Xây dựng, theo quy chiếu (O_1x, O_1y, O_1z), ô mạng đơn giản mô tả mạng R.

2) Xác định giá trị sáu thông số của mạng R. Từ đó suy ra bản chất của hệ mà R thuộc vào.

3) Áp dụng cùng kiểu lập luận để xác định đối xứng của một mạng R' xây dựng như R nhưng xuất phát từ hai mạng bốn phương giống nhau Q_1 và Q_2 với các thông số a_q và c_q (*xem hình* 7).

3 Khối lượng mol

Natri oleat, khối lượng thể tích $\rho = 810\ kg.m^{-3}$, kết tinh kiểu P của hệ trực thoi (*xem hình* 7). Các thông số của mạng là a =1,23 nm, b = 664 pm và c = 756 pm.

Xác định khối lượng mol của oleat natri xuất phát từ các dữ kiện cấu trúc.

4 Số mắt

Từ 42,6 K đến nhiệt độ nóng chảy θ_{nc} = 54,2K, đioxi kết tinh theo cấu trúc lập phương với thông số a = 683 pm- khối lượng thể tích của nó là $1{,}32.10^3\ kg.m^{-3}$.

Tính số mắt O_2 trong ô mạng cơ bản này.

5 Kiểu Bravais

Dạng α của mangan kết tinh theo hệ bốn phương (*xem hình* 7) với các thông số a = 267 pm và c = 355 pm. khối lượng thể tích là $\rho = 7{,}19.10^3\ kg.m^{-3}$.

Xác định số mắt của ô mạng và từ đó suy ra các kiểu Bravais có thể của dạng mangan này.

6 Tương tác phân tử

Hình 28 tập hợp giá trị các hệ số tương tác phân tử của một số phân tử (trừ khoảng cách giữa các nguyên tử d_{ij}).

Tính các loại năng lượng khác nhau với giả thiết là các lưỡng cực ở cân bằng trên khoảng cách trung bình là 250 pm.

7 Cấu trúc tương tự

Cacbon đioxit CO_2 và đinitơ oxit N_2O kết tinh theo cùng cấu trúc lập phương với các thông số tương ứng của mạng là 557 và 565 pm. Dưới áp suất 1 bar, N_2O nóng chảy ở 182 K và CO_2 ở 216 K.

1) Tính số mắt mà ô mạng cơ bản của chúng có, dựa vào *hình* 30.

2) Xác định khối lượng thể tích của hai hợp chất này ở trạng thái rắn.

3) Bán kính cộng hoá trị của cacbon, nitơ và oxi tương ứng là 77; 75 và 73 pm.

a) Tính tỷ lệ không gian của ô mạng bị chiếm bởi tập hợp các nguyên tử giả thiết là có hình cầu.

b) Giải thích sự sai khác về nhiệt độ nóng chảy của hai chất rắn.

8* Liên kết hiđro

Trong nước đá, độ dài liên kết hiđro giữa hai phân tử nước cạnh nhau là 176 pm. Năng lượng của nó là $-25\ kJ.mol^{-1}$; khoảng cách giữa hai phân tử là d = 272 pm.

1) Tính năng lượng tương tác các kiểu khác nhau giữa các phân tử nước ở 0^oC.

2) Từ đó suy ra một giá trị gần với nhiệt thăng hoa của nước đá ở 0^oC.

Dữ liệu:

Với nước: $\alpha = 4\pi\varepsilon_0.1{,}48.10^{-30}$ đơn vị SI. ;

p = 1,85D;

$E_{i1} = 20{,}2.10^{-19}\ J$

VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC

9 Bát diện

Các mặt của hình bát diện đều (đa diện tạo ra từ hình lập phương) là những tam giác đều. Các đỉnh của bát diện trùng với tâm các mặt của hình lập phương.

1) Nhận dạng các yếu tố đối xứng của đa diện này.

2) Kiểm chứng rằng đa diện này thuộc hệ lập phương.

10* Nhiễu xạ tia X

Trong một tinh thể lập phương có thông số $a = 405$ pm, một mặt phẳng nút cắt các trục toạ độ ở ba điểm A, B và C sao cho:

$$OA = a,\ OB = b,\ OC = 0{,}500c.$$

1) Tính khoảng cách mạng lưới d, khoảng cách giữa mặt này và gốc O.

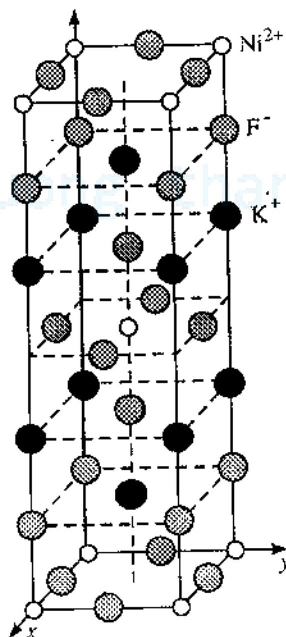
2) Từ đó suy ra (nhờ hệ thức Bragg): dưới góc nhiễu xạ θ nào, mặt phẳng này sẽ nhiễu xạ chùm tia X có bước sóng $\lambda = 70{,}93$ pm?

11* Cấu trúc của một florua

Ô mạng một hợp chất ion chứa các ion kali, niken và florua nêu ở *hình* 35. Cấu trúc được đặc trưng bởi thông số a, b, c.

a) Tính những ion của mỗi loại có trong ô mạng này và kiểm tra tính trung hòa điện của nó.

b) Từ đó suy ra công thức hóa học của hợp chất $K_xNi_yF_z$ và số mắt của ô mạng.



H.35. *Ô mạng của hợp chất* $K_xNi_yF_z$

3) Các ion florua F^- tiếp xúc với ion Ni^{2+} và K^+ theo hướng Oz.

a) Tính khoảng cách tối thiểu (phân cách theo hướng O_z) giữa các vị trí của K^+ và Ni^{2+} và giữa hai ion F^-.

b) Từ đó suy ra giá trị thông số c của ô mạng.

4) Trong những mặt phẳng vuông góc với Oz, các ion F^- chỉ tiếp xúc với các ion Ni^{2+}.

a) Xác định các thông số a và b của ô mạng.

b) Nhờ *hình* 13, chỉ rõ kiểu hệ trong đó kết tinh hợp chất $K_xNi_yO_z$ và kiểu của mạng chứa các ion Ni^{2+}.

5) Xác định khối lượng thể tích của hợp chất này.

Bán kính ion (theo pm):

F^- : 136; K^+ : 133; Ni^{2+} : 69.

12** Mô hình Bravais

Mô hình Bravais đôi khi cho phép mô tả cùng một mạng theo nhiều kiểu mạng khác nhau.

Như vậy việc mô tả một kiểu mạng bội M_1 có thể được thay thế bằng một kiểu M_2 có số mắt *bằng hay nhỏ hơn*. Khi đó mô hình Bravais dự đoán rằng:

– nếu M_1 và M_2 thuộc vào cùng một hệ S thì kiểu M_1 không tồn tại.

– nếu M_1 và M_2 không thuộc vào cùng một hệ S thì kiểu M_1 tồn tại.

1) So sánh sự tồn tại của các kiểu tâm đáy C của các hệ bốn phương và trực thoi.

2) Từ đó, và có kể đến những điều kiện đối xứng của hệ bốn phương, hãy suy ra rằng kiểu S không tồn tại.

13** Mô tả một hệ

Dựa vào *áp dụng* 2, chứng minh rằng kiểu I của hệ lập phương dẫn đến kiểu P của hệ trực thoi với các thông số: $a_3 = 0{,}866\,a_1$ và $\alpha_3 = 109{,}47^\circ$.

6 CẤU TRÚC TINH THỂ

Mở đầu

Ở trạng thái rắn, hầu hết các hợp chất đều có thể được nhóm lại thành các họ chất do sự rất giống nhau về các tính chất hóa lý của chúng.

Vì những tương tác electron mô tả ở chương 5 liên quan trực tiếp với phân bố không gian của các nguyên tử nên cách phân loại ***họ tinh thể*** *dựa trên sự tương tự về cấu trúc là thuận tiện.*

Cấu trúc tinh thể của các vật liệu rắn là ***kết quả của sự dung hòa*** *giữa các thông số đôi khi ngược nhau:*

- *các* ***yếu tố hình học****, nói chung được đúc kết bằng khái niệm độ* ***compac C****.*
- *các* ***yếu tố điện tử****, nói chung quy về ảnh hưởng của các nguyên tử gần nhất, do đó mà có khái niệm* ***số phối trí****.*

Phù hợp với chương trình, ta giới hạn xét cấu trúc của hai họ lớn là:

- *họ các* ***đơn chất*** *một nguyên tử, là hệ chỉ chứa một nguyên tố hóa học E;*
- *họ các* ***hợp chất*** *ion hai nguyên tố có công thức chung là C_xA_y chứa các cation C^{p+} và anion A^{q-}.*

Trong chương này ta chấp nhận các ***nguyên tử*** *và* ***ion như các hạt cầu cứng****, do đó không biến dạng.*

MỤC TIÊU

■ Biết những cấu trúc tinh thể đặc trưng nhất của các nguyên tố kim loại và các hợp chất ion hai nguyên tố.

■ Biết cách xác định số phối trí và độ compac (chặt xít) của một tập hợp và các thông số của ô mạng cơ bản của nó.

■ Biết liên hệ cấu trúc với bán kính của các ion trong hợp chất ion.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

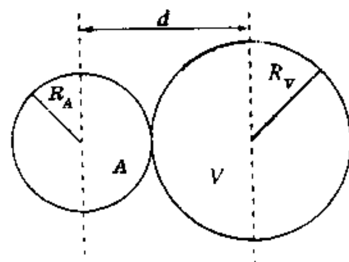
■ Biến thiên các tính chất trong Bảng tuần hoàn (*xem chương* 3).

■ Biết cách phân loại kép (hai cách phân loại) các vật liệu rắn theo bản chất của liên kết hóa học và theo tính tuần hoàn của mạng tinh thể (*xem chương* 5).

■ Những khái niệm cơ bản về hình học không gian.

1 Các định nghĩa

Việc hình thành một cấu trúc là kết quả của nhiều yếu tố khác nhau (số, kích thước và sắp xếp của các nguyên tử hoặc ion); chúng quyết định **công thức hóa học** và các thông số năng lượng khi kết hợp các loại khác nhau. Trong số các yếu tố này một số có giá trị cực tiểu ở cấu trúc bền nhất, do đó quyết định **mô hình** thích ứng nhất để mô tả **liên kết hóa học**.



H.1. *Khoảng cách tối thiểu giữa các láng giềng gần nhất là tổng bán kính các hạt cầu tiếp xúc nhau:*

$$d = R_A + R_V$$

1.1. Họ tinh thể

Họ tinh thể là tập hợp những vật liệu có cùng một cấu trúc và có các tính chất hóa lý rất giống nhau. Mỗi họ phải được **nhận dạng bằng tên** (*ví dụ:* cấu trúc kim cương, cấu trúc blende (khoáng kẽm), cấu trúc fluorin) **hoặc bằng công thức hóa học** (*ví dụ:* cấu trúc CsCl, cấu trúc NaCl, cấu trúc ReO_3) của một **hợp chất điển hình** mà cấu trúc được dùng **như** là mẫu cho tất cả các chất khác cùng họ.

Có thể chuyển qua lại từ họ này sang họ khác bằng những biến đổi đơn giản. Phương pháp được minh họa bằng các ví dụ trong chương trình sẽ được áp dụng cho các cấu trúc quan trọng khác dưới dạng bài tập.

1.2. Số phối trí

Trong một mạng giả thiết là vô hạn, một nguyên tử (hay ion) A_i sẽ được bao bọc bởi một số vô hạn các nguyên tử (hay ion) A_j khác, ở những khoảng cách (giữa các nguyên tử) d_j thay đổi. Do đó giá trị cực tiểu d của d_j xác định khoảng cách giữa A_i và các **láng giềng** (voisin) **gần nhất** (hay **thứ nhất**) V. Trong mô hình cầu cứng, nó tương ứng với tổng bán kính các quả cầu tiếp xúc nhau (*hình* 1).

Số *phối trí* của nguyên tử A_i biểu thị số *láng giềng thứ nhất V*, kí hiệu là x:

$$A / V = [x] \qquad \text{(VI.1)}$$

Số phối trí x không có thứ nguyên và không phụ thuộc vào bản chất hóa học các láng giềng của nó.

Đối với một hợp chất có công thức chung là A_mB_n, ta xác định các số phối trí của mỗi chất A hoặc B với chính nó (ví dụ A / A, B / B) và với chất khác (A / B hay B / A). Chỉ một trong ba khoảng cách d_{AA}, d_{BB} hay d_{AB} tương ứng với khoảng cách d đặc trưng cho những láng giềng thứ nhất.

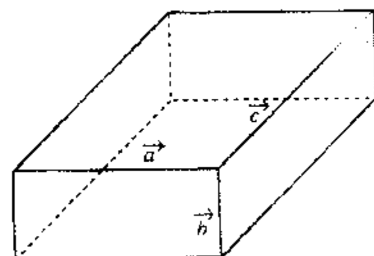
1.3 . Độ compac (chặt xít)

***Độ compac C* là một số không thứ nguyên để đo *tỷ lệ không gian bị chiếm* bởi các nguyên tử hoặc ion đã được coi là có dạng cầu. Do đó C có giá trị trong khoảng 0 và 1.**

Trong mô hình cầu cứng, độ compac C được biểu thị như sau: trong một ô mạng tinh thể có thể tích V (*hình* 2) chứa n nguyên tử, và nguyên tử thứ j có bán kính là R_j:

$$C = \frac{\text{thể tích bị chiếm}}{\text{thể tích có sẵn}} = \frac{\text{thể tích của } n \text{ nguyên tử của một ô mạng}}{\text{thể tích của ô mạng}}$$

$$C = \frac{\sum_{j=1}^{n} \frac{4\pi}{3} R_j^3}{(\vec{a} \wedge \vec{b}).\vec{c}} \qquad \text{(VI.2)}$$



H.2. *Thể tích của ô mạng có giá trị là:*

$$V = (\vec{a} \wedge \vec{b}).\vec{c}$$

1.4. Lỗ tinh thể học (site cristallographique)

Mọi mạng tinh thể tạo bởi các hạt cầu S giống nhau, bán kính R, nhất thiết phải chứa một phần không gian không bị chiếm vì độ compac là nhỏ hơn 1. Phần không gian đó được gọi là **lỗ tinh thể học**; khi phần không gian này bị chiếm bởi các chất có bản chất khác thì thành phần hóa học thay đổi. Mạng các quả cầu S thường được gọi là **mạng chủ**.

***Mạng chủ* tạo bởi các hạt cầu S, bán kính R chứa những phần không gian trống gọi là những *lỗ tinh thể học*. Trong số các lỗ đó thì *những lỗ trống xen kẽ* trùng với tâm của các đa diện phối trí, đều hay không đều; các đỉnh mạng là tâm của các láng giềng thứ nhất của mạng tinh thể.**

Có thể nhận dạng các lỗ như vậy dựa vào hình học của cơ cấu tạo nên đa diện phối trí. Người ta cũng định nghĩa về các lỗ lập phương **C**, bát diện **O**, tứ diện T...

Đối với mỗi loại đó thì **điều kiện hình học**, biểu thị khả năng đưa một quả cầu bán kính r vào cơ cấu các cầu cứng bán kính R tiếp xúc nhau ở khoảng cách $d = 2R$, thể hiện qua biểu thức:

$$R + r \le d' \qquad \text{(VI.3)}$$

trong đó d' là khoảng cách tâm đa diện và một trong các đỉnh gần nhất.

1.4.1. Lỗ lập phương C (*hình* 3)

Lỗ lập phương C mà đa diện phối trí là lập phương cạnh $a = d$ với 8 cầu cứng nằm ở các đỉnh, có số phối trí là:

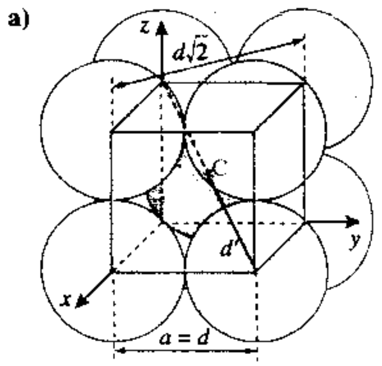
$$C / S = [8] \qquad \text{(VI.4)}$$

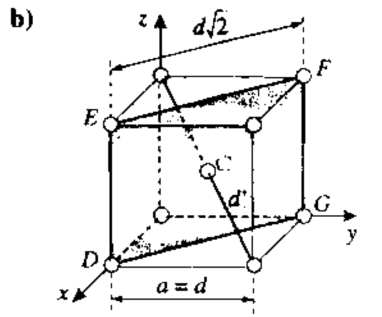
Các quả cầu bán kính r và R tiếp xúc nhau trong mặt phẳng $DEFG$ của hình lập phương cho nên:

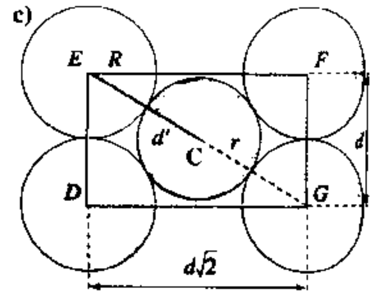
$$d' = d\frac{\sqrt{3}}{2} = 2R\frac{\sqrt{3}}{2} = R\sqrt{3}$$

Hệ thức (**VI.3**) sẽ có dạng $R + r \le R\sqrt{3}$ và suy ra là $r \le R(\sqrt{3} - 1)$, hay là:

$$\frac{r}{R} \le \sqrt{3} - 1 \approx 0,732 \qquad \text{(VI.5)}$$





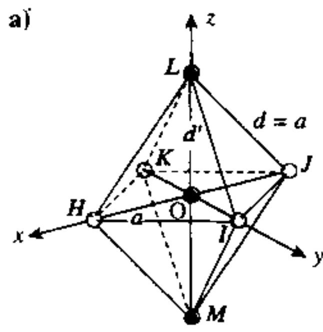


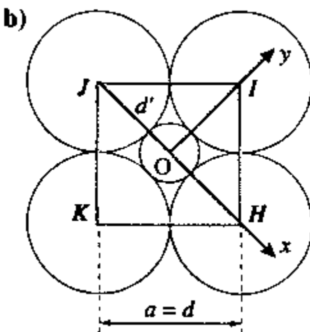
H.3. *Biểu diễn một lỗ lập phương* C:
a) *Đa diện compac.*
b) *Đa diện không compac.*
c) *Mặt cắt theo mặt phẳng DEFG.*

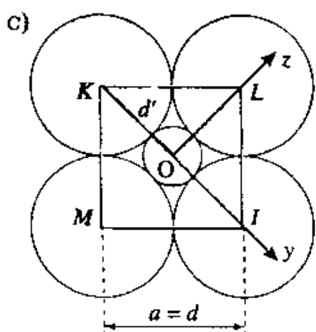
1.4.2. Lỗ bát diện O (*hình* 4)

Bát diện đều là một đa diện có 6 đỉnh và 8 mặt là những tam giác đều với cạnh $a = 2R$. Lỗ bát diện O có số phối trí là:

$$O / S = [6] \qquad \text{(VI.6)}$$







H.4. *Biểu diễn một lỗ bát diện* O: **a)** *Đa diện không compac* ; **b)** *Mặt cắt theo mặt phẳng xOy* ; **c)** *Mặt cắt theo mặt phẳng yOz.*

Các quả cầu bán kính R và r, trong trường hợp này, có thể tiếp xúc tốt hơn dọc trên đường chéo của một hình vuông (*hình* 4b *hoặc* 4c):

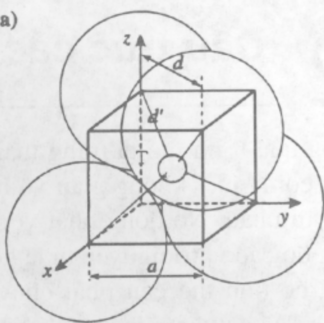
$$d' = a\frac{\sqrt{2}}{2} = 2R\frac{\sqrt{2}}{2} = R\sqrt{2}$$

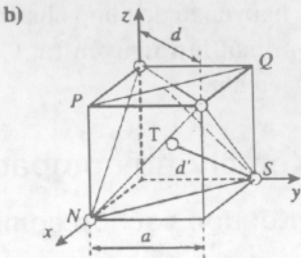
Hệ thức (**VI.3**) bây giờ là:

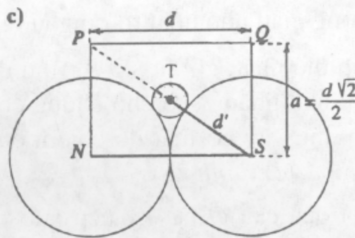
$$R + r \le R\sqrt{2}$$

và suy ra: $$r \le R(\sqrt{2} - 1)$$

hay là: $$\frac{r}{R} \le \sqrt{2} - 1 \approx 0,414 \qquad \textbf{(VI.7)}$$







H.5. *Biểu diễn một lỗ tứ diện* T:
a) Đa diện compac.
b) Đa diện không compac.
c) *Mặt cắt theo mặt phẳng NPQS.*

1.4.3. Lỗ tứ diện T (*hình* 5)

Tứ diện đều là một đa diện có 4 đỉnh và 4 mặt là những tam giác đều cạnh $d = 2R$. Nó nội tiếp trong một hình lập phương cạnh $a = d\frac{\sqrt{2}}{2}$ (tứ diện là đa diện thu được khi mỗi đỉnh của nó chiếm một trong hai đỉnh của hình lập phương). Số phối trí của lỗ tứ diện T là:

$$\mathbf{T / S = [4]} \qquad \textbf{(VI.8)}$$

khoảng cách d' ở lỗ T có giá trị:

$$d' = a\frac{\sqrt{3}}{2} = d\frac{\sqrt{2}}{2}.\frac{\sqrt{3}}{2} = 2R\frac{\sqrt{2}}{2}.\frac{\sqrt{3}}{2} = R\sqrt{\frac{3}{2}}$$

Hệ thức (**VI.3**) bây giờ là:

$$R + r \le R\sqrt{\frac{3}{2}}$$

hay là: $$\frac{r}{R} \le \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,225 \qquad \textbf{(VI.9)}$$

1.4.4. Hệ quả

■ Số phối trí của một nguyên tử (hay ion) của một loại khác có bán kính r, đặt ở vị trí xen kẽ trong mạng, thay đổi theo bản chất của lỗ bị chiếm; nó giảm từ C đến T.

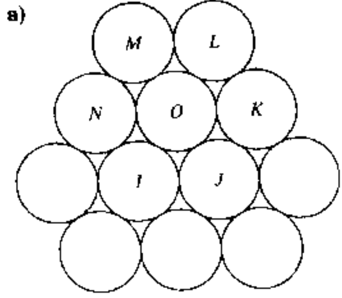
■ Sự giảm bán kính r (và do đó là tỷ số r / R, xuất phát từ giá trị 1) làm cho điều kiện chiếm lỗ xen kẽ bị thu hẹp: C là lỗ đầu tiên có thể bị chiếm (với $r / R \le 0,732$), tiếp theo là lỗ O và cuối cùng thì lỗ T chỉ bị chiếm khi tỷ số r / R là nhỏ nhất.

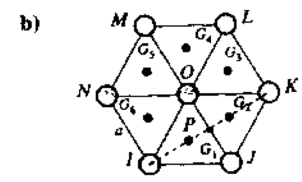
■ Nếu với tỷ số r / R đã cho, nhiều kiểu lỗ đều là có thể thì nguyên tử được ưu tiên chiếm vị trí xen kẽ là nguyên tử có số phối trí nhỏ nhất. Vậy với giá trị là 0,30 thì việc chiếm một lỗ T là bị cấm (*hình* 6), và chiếm lỗ O được ưu tiên so với lỗ C.

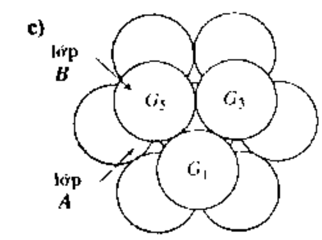
Số phối trí	lỗ trống	0	0,225 ($\sqrt{3/2}-1$)	0,414 ($\sqrt{2}-1$)	0,732 ($\sqrt{3}-1$)	1,0 → $\frac{r}{R}$
8	lập phương C			ưu tiên		
6	bát diện O		ưu tiên			
4	tứ diện T	ưu tiên				

H.6. *Miền tồn tại những lỗ xen kẽ trong cấu trúc các đơn chất. Những miền thẫm tương ứng những giá trị bị cấm của tỷ số r / R. Với một tỷ số đã cho, lỗ ưu tiên được ghi rõ trên hình.*

2 Cấu trúc các đơn chất







H.7. *Tập hợp các quả cầu trong các lớp A và B*

a) *biểu diễn compac của lớp A;*

b) *biểu diễn không compac của lớp A;*

c) *định vị lớp B.*

Trong quá trình mô tả trạng thái rắn (*chương* 5 §1.2), **tinh thể lý tưởng** được coi là một không gian **vô hạn**, trong đó các nguyên tử sắp xếp đều đặn với nhau. Nó đồng nhất với một mạng ba chiều các ô mạng cơ bản, trong đó các vị trí nguyên tử là hoàn toàn xác định. Vì vậy muốn hiểu các cấu trúc tinh thể cần phải chuyển sang mô tả các ô mạng cơ bản của chúng. Để đạt được mục đích này thường thuận lợi nhất là phân tích trước hết các nguyên tử kết hợp nhau như thế nào trong một mặt phẳng đã cho để tạo ra một **lớp nguyên tử**. Cấu trúc tinh thể là kết quả của cách xếp các lớp lên nhau.

2.1. Xếp chồng compac

2.1.1. Kết hợp các lớp compac

Số cách xếp chồng các **quả cầu giống nhau**, bán kính R để chiếm một không gian nhỏ nhất rõ ràng là rất hạn chế.

Lớp thứ nhất, gọi là *lớp A*, thu được bằng cách tập hợp các quả cầu trên một mặt phẳng sao cho chúng chiếm một bề mặt S nhỏ nhất có thể. Một lớp như vậy có mật độ chiếm cực đại, được gọi là **lớp compac** (couche compacte) (*hình* 7a).

Một quả cầu O bất kỳ tiếp xúc với sáu quả khác giống hệt nó (đánh dấu bằng các chữ cái từ I đến N) tạo ra xung quanh nó một lục giác đều cạnh $a = 2R$, gồm 6 tam giác đều với các tâm G_i đánh số từ $i = 1$ đến 6 (*hình* 7b).

Để cực tiểu hóa thể tích bị chiếm trong không gian thì quả cầu đầu tiên của lớp thứ hai B phải xếp trong một "chỗ trũng" của lớp thứ nhất. Nó sẽ tiếp xúc với ba quả cầu của lớp A mà tâm là O, I và J chẳng hạn (*hình* 7b). Tâm của quả cầu đó nằm ở trục thẳng đứng với G_1, tạo với O, I và J một tứ diện đều.

Khoảng cách G_1G_2 là rất ngắn nên quả cầu thứ hai không thể ở trục thẳng đứng với G_2 của lớp B. Thực vậy:

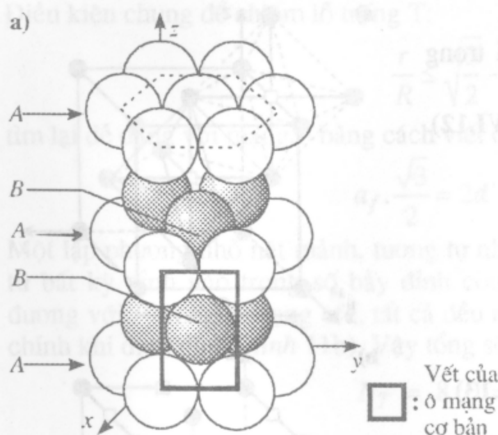
$$G_1G_2 = 2.G_1P = 2.\frac{1}{3}.IP = 2.\frac{1}{3}.a\frac{\sqrt{3}}{2} = a\frac{\sqrt{3}}{3} < a$$

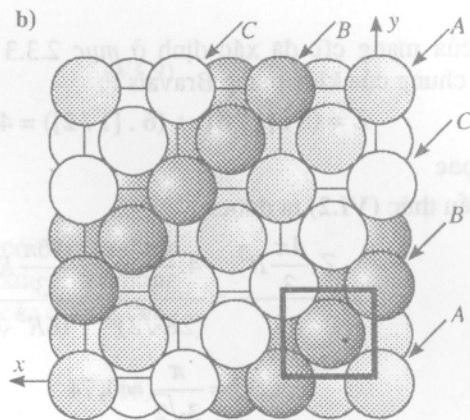
Ngược lại, vị trí G_3 là được phép ($G_1G_3 = 2R$ vì OIG_1G_3 là một hình bình hành). Lớp B có được do mở rộng bằng cách chiếm các vị trí lẻ trên các tâm G_i của lớp A, tức là G_1, G_3 và G_5 (*hình* 7c).

Cách chồng các lớp tiếp theo sẽ khác tùy trường hợp cụ thể. Ta chỉ xét ở đây **hai cách hay gặp nhất**.

■ **Cách thứ nhất**

Lớp thứ ba đặt trên lớp thứ hai nhưng ở các vị trí tương ứng của lớp thứ nhất. Lớp thứ tư cũng tương tự như vậy v.v...Các lớp sẽ luân phiên theo chuỗi các mắt... AB... (*hình* 8a) tạo thành một tập hợp có đối xứng sáu phương, ký hiệu là H và ô mạng cơ bản được gọi là **ô mạng sáu phương compac hc** (maille hexagonale compacte).





H.8. *Chồng lớp compac:* **a)** *tập hợp sáu phương compac* H; **b)** *tập hợp lập phương tâm mặt* F.

■ **Cách thứ hai**

Lớp thứ ba chiếm những chỗ còn tự do của các trọng tâm (các vị trí chẵn G_2, G_4 và G_6) của lớp *A*, tạo một thực thể mới là lớp *C*. Lớp thứ tư là một lớp *A* mới và tiếp tục như vậy. Chuỗi các lớp bây giờ được viết là ... *ABC*...(hình 8b) và tạo ra mạng ba chiều F mà ô mạng cơ bản là **ô mạng cfc** thuộc kiểu **lập phương tâm mặt** (cubique à faces centrées).

Trong mọi trường hợp (hc cũng như cfc), một nguyên tử nào đó của mạng, ví dụ O, có 12 **láng giềng** gần ở khoảng cách $d = 2R$: 6 ở lớp *A*, 3 ở lớp *B* phía trên, 3 ở lớp *B* (hoặc lớp *C*) phía dưới. **Số phối trí** của tập hợp biểu thị như sau:

$$E/E = [12] \qquad \text{(VI.10)}$$

Giá trị này (lớn nhất với cấu trúc các đơn chất) **xác định hai mạng H và F là những tập hợp compac** (*).

(*) *Trong tự nhiên còn có những kết quả khác, kết hợp ba lớp theo kiểu khác. Ví dụ các kết quả hỗn tạp kiểu ...ABAC... hay ...ABCACB... chứa các đối xứng tương ứng là lục giác và lập phương tâm mặt, các kết quả phức tạp như ...ABABC... có đối xứng rất thấp mà thông thường nhất là kiểu một nghiêng.*

2.1.2. Cấu trúc lập phương tâm mặt F

Cấu trúc này điển hình ở đồng, ngoài ra còn có ở nhiều kim loại khác (kiềm thổ trung gian (Ca, Sr), kim loại cuối dãy chuyển tiếp nd^y (với y từ 6 đến 10) ví dụ Fe_γ...Cu, Rh...Ag, Ir...Au) và các kim loại khác (Al, Ce, Yb, Pb, Th) và ở một số phi kim, có liên kết phân tử (mọi khí quý ở trạng thái rắn).

■ **Ô mạng cơ bản**

Hình 9 là biểu diễn không compac của **ô mạng** cơ bản cfc. Nó là biểu diễn quy ước của tập hợp F (một mô tả khác của mạng này đã nêu ở *áp dụng* 2 của *chương* 5; nó dẫn đến một ô mạng đơn giản đối xứng mặt thoi).

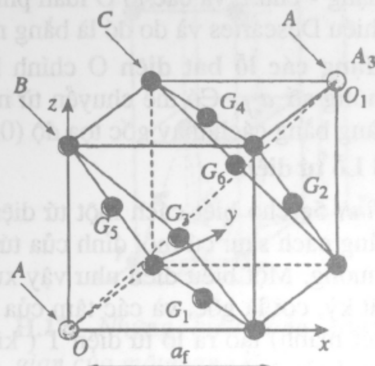
Các nguyên tử đặt ở các đỉnh và tâm các mặt hình lập phương với thông số a_f (chỉ số f để nhớ lại kiểu mạng Bravais). Các mặt phẳng của những hình cầu tiếp xúc được xếp chồng vuông góc với đường chéo chính của lập phương.

■ **Thông số ô mạng**

Ở các lớp khác nhau kiểu *A*, *B* hay *C*, các quả cầu *S* tiếp xúc nhau theo đường chéo của mặt hình lập phương.

Vậy : $a_f\sqrt{2} = 4R$, từ đó:

$$a_f = 2R\sqrt{2} \qquad \text{(VI.11)}$$

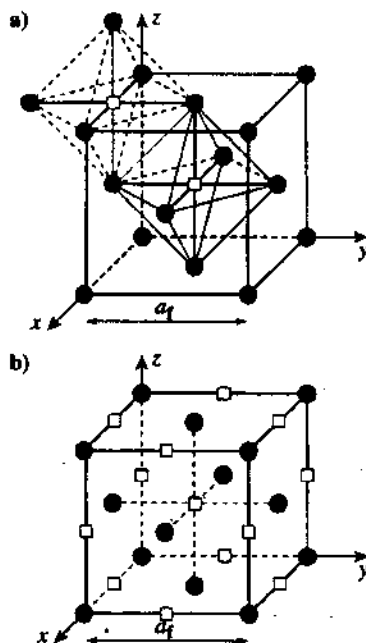


H.9. *Ô mạng cơ bản cfc của mạng* F.

■ **Số mắt**

Số mắt Z của mạng cfc đã xác định ở *mục* 2.3.3 của *chương* 5 trong trường hợp chung của kiểu mạng Bravais F:

$$Z = (8 . [1/8]) + (6 . [1/2]) = 4 \qquad \text{(VI.12)}$$



H.10. *Vị trí của lỗ bát diện* O (□) *trong một ô mạng* cfc:
a) *đánh dấu các lỗ khác nhau;*
b) *mạng các lỗ* O.

■ **Độ compac**

Áp dụng biểu thức (**VI.2**) ta được:

$$C = \frac{Z.\frac{4\pi}{3}R^3}{a_f^3} = \frac{4.\frac{4\pi}{3}R^3}{(2R\sqrt{2})^3} = \frac{\frac{16\pi}{3}R^3}{16R^3\sqrt{2}}$$

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74 \qquad \text{(VI.13)}$$

Không phụ thuộc vào bán kính *R* của quả cầu, độ compac *C* là một đặc trưng của mạng F. Vì không gian chỉ được chiếm đầy đến 74% nên tồn tại các lỗ tinh thể học: đó là loại lỗ O và T nêu ở *mục* 1.4.

■ **Lỗ bát diện**

Hình 10a cho phép nhận dạng hai kiểu vị trí của các lỗ bát diện *O*, kí hiệu là □ (*hình* 10b):

• tâm ô mạng cfc, mà bát diện phối trí biểu diễn bằng vạch liền, gồm các nguyên tử của ô mạng là tâm của sáu mặt của lập phương.

• trung tâm mỗi cạnh của 12 cạnh: bát diện liên quan đến một trong các vị trí này (mô tả bởi các vạch chấm) gồm các nguyên tử đặt ở hai đỉnh ở một cạnh đã cho và bốn nguyên tử ở tâm các mặt có chung cạnh đó.

Điều kiện chung để có một lỗ O là:

$$\frac{r}{R} \leq \sqrt{2} - 1 \qquad \text{(VI.7)}$$

Kết quả đó thu được cho mạng F khi sử dụng (**VI.3**) với $a_f = 2d'$.

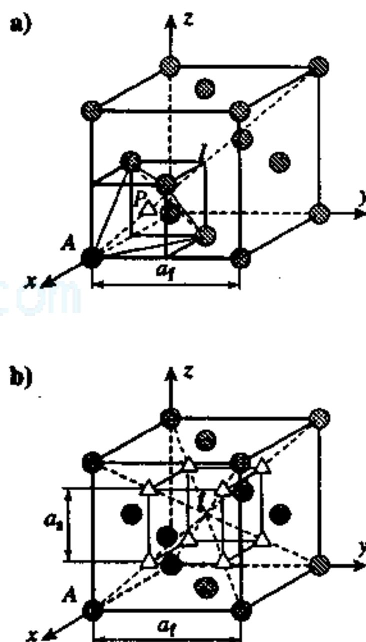
Xác định số N_O các lỗ O theo cùng một phương pháp là đếm số nguyên tử của ô mạng (xem *chương* 5, §2.3.3). Theo quy ước thông thường ta được:

$$N_O = (1.1) + (12.1/4) = 4 \qquad \text{(VI.14)}$$

Trong một tập hợp lập phương tâm mặt F, số lỗ bát diện O bằng số nguyên tử tạo ra mạng - chủ.

Kết quả này trực tiếp được xác nhận ở *hình* 10b; các nguyên tử tạo thành mạng - chủ F và các lỗ O luân phiên hoàn hảo theo ba hướng của hệ quy chiếu Descartes và do đó là bằng nhau.

Mạng các lỗ bát diện O chính là **mạng lập phương tâm mặt F với thông số** a_f. Có thể chuyển từ mạng trước sang mạng sau một cách dễ dàng bằng cách thay gốc tọa độ (0,0,0) bằng (1/2,0,0).



H.11. *Vị trí các lỗ tứ diện* T (Δ) *trong một ô mạng* cfc:
a) *vị trí một lỗ* T;
b) *mạng các lỗ* T.

■ **Lỗ tứ diện**

Hình 5a cho biết cách một tứ diện được suy ra từ một hình lập phương bằng cách sau: cứ mỗi đỉnh của tứ diện chiếm một trong hai đỉnh của lập phương. Một biểu diễn như vậy xuất hiện ở *hình* 11a khi xét một đỉnh *A* bất kỳ, coi là gốc, và các tâm của ba mặt kề. Tâm *P* của lập phương nhỏ (nét mảnh) tạo ra lỗ tứ diện T (kí hiệu là Δ). Nó là điểm giữa của *A* và tâm *I* của ô mạng cfc.

Điểm P do đó nằm ở phần tư đường chéo chính xuất phát từ *A* của lập phương.

Điều kiện chung để chiếm lỗ trống T:

$$\frac{r}{R} \leq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \qquad \textbf{(VI.9)}$$

tìm lại dễ dàng với mạng F bằng cách viết ở **(VI.3)**:

$$a_f.\frac{\sqrt{3}}{2} = 2d'$$

Một lập phương nhỏ nét mảnh, tương tự như ở *hình* 11a, có thể thu được từ bất kỳ đỉnh nào trong số bảy đỉnh còn lại. Vậy có tám vị trí tương đương với *P* trong ô mạng cfc, tất cả đều nằm ở phần tư của đường chéo chính khi đi từ đỉnh (*hình* 11b). Vậy tổng số lỗ tứ diện là:

$$N_T = 8 \,.\, 1 = 8 \qquad \textbf{(VI.15)}$$

Trong một tập hợp lập phương tâm mặt F, số lỗ tứ diện T lớn gấp đôi số nguyên tử thành phần của mạng - chủ.

Như vậy, những lỗ tứ diện T suy ra từ những đỉnh của ô mạng cfc bằng phép vị tự tâm *I* theo tỷ số 0,5. Chúng chiếm các đỉnh của hình lập phương nhỏ ở *hình* 11b. **Các lỗ T** mô tả một **tập hợp lập phương đơn giản với thông số** $a_s = \frac{1}{2}a_f$.

▶ Để luyện tập BT: 1, 4 và 8.

2.1.3. Cấu trúc sáu phương compac H

Đó là cấu trúc của rất nhiều kim loại: các nguyên tố đầu tiên của cột **2** (Be, Mg) và cột **12** (Zn, Cd), các nguyên tố chuyển tiếp (cột **3, 4, 7** và **8**) và phần cuối của dãy lantan (Gd...Tm).

■ Ô mạng cơ bản

Biểu diễn không gian dạng không compac của mạng H (*hình* 12a) cho thấy trong mỗi lớp xếp chồng, mọi nguyên tử đều có sáu láng giềng giống hệt.

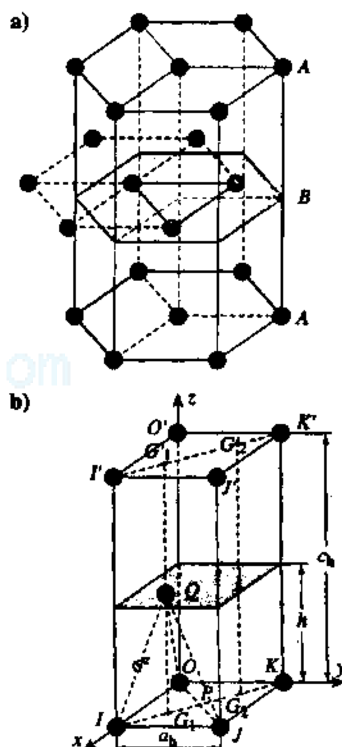
Lăng trụ thẳng đáy lục giác đều là đa diện đặc trưng của đối xứng sáu phương ở cấp độ vĩ mô (*xem chương* 5, *hình* 7) được vẽ bằng nét đậm. Sự có mặt của nó xác nhận rằng đối xứng lục giác tồn tại ở cấp độ vi mô. Tuy nhiên kiểu mô tả này chỉ là biểu diễn thuần tuý quy ước về mạng. Thực vậy, khái niệm ô mạng cơ bản (thể tích tối thiểu được lặp lại theo sự tịnh tiến từ gốc) không cho phép coi một lăng trụ như vậy là yếu tố quy chiếu của mạng.

Ô mạng sáu phương compac là một lăng trụ thẳng đáy thoi (phần của hình 12a ứng với hình 12b).

■ Các thông số của ô mạng

Trong biểu diễn ô mạng cơ bản hc của mạng H (*hình*12b), việc đánh dấu các nguyên tử cũng làm như ở *hình* 7b. Trong cấu trúc này, mặt cơ sở trong lớp *A* (mặt phẳng *xOy* của cấu trúc) được tạo ra từ hai tam giác đều có tâm tương ứng là G_1 và G_2. Ghép chúng bằng một cạnh được hình thoi *OIJK* có góc $\gamma = 2\pi / 3$ và cạnh OI = OK = a_h mà các quả cầu tiếp xúc ở đó sao cho:

$$a_h = 2R \qquad \textbf{(VI.16)}$$



H.12. *Những biểu diễn không gian của một mạng* H:
a) *biểu diễn không compac*;
b) *ô mạng cơ bản hc.*

Nguyên tử đặt ở Q trong lớp B trên nửa đoạn thẳng giữa hai lớp A, tạo ra với các nguyên tử có tâm ở O, I và J một tứ diện đều $OIJQ$ cạnh a_h và độ cao $h = QG_1 = 1/2\,c_h$. Hệ thức lượng giữa các cạnh của tam giác vuông OG_1Q cho phép ta viết được:

$$QG_1 = \sqrt{IQ^2 - OG_1^2} = \sqrt{IQ^2 - \left[\frac{2}{3}IP\right]^2}$$

hay
$$h = \sqrt{a_h^2 - \left[\frac{2}{3}.a_h\frac{\sqrt{3}}{2}\right]^2} = \sqrt{\frac{2}{3}.a_h^2}$$

suy ra
$$h = a_h.\sqrt{\frac{2}{3}} = 2R\sqrt{\frac{2}{3}}$$

từ đó
$$c_h = 2h = 2R\sqrt{\frac{8}{3}} \qquad \textbf{(VI.17)}$$

Hai thông số này liên hệ nhau theo hệ thức:

$$\frac{c_h}{a_h} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633 \qquad \textbf{(VI.18)}$$

Tỷ số này c_h / a_h là một đặc trưng để biết xem trong một tinh thể sáu phương thực, việc xếp chồng các nguyên tử có là lí tưởng hay không. Thật vậy:

- với Mg: $c_h / a_h = 1,63$ sự xếp chồng các quả cầu là compac lý tưởng;
- với Be: $c_h / a_h = 1,57$ sự xếp chồng là compac nhưng elipsoid bị dẹt theo Oz;
- với Zn: $c_h / a_h = 1,86$ sự xếp chồng là compac nhưng elipsoid dãn dài theo Oz;
- Với C: $c_h / a_h = 2,73$ sự xếp chồng là không compac ở graphit.

■ **Số mắt**

Có một nguyên tử ở mỗi đỉnh ô mạng và một nguyên tử khác ở vị trí Q; từ đó:

$$\mathbf{Z = (8\,.\,1/8) + (1\,.\,1) = 2} \qquad \textbf{(VI.19)}$$

■ **Độ compac**

Khi áp dụng hệ thức **(VI.2)** vào ô mạng cơ bản hc không được quên có tồn tại góc γ trong tính toán về thể tích V của ô mạng, cụ thể:

$$C = \frac{Z.\frac{4\pi}{3}R^3}{a_h^2.c_h.\sin\frac{2\pi}{3}} = \frac{2.\frac{4\pi}{3}R^3}{(2R)^2(2R\sqrt{\frac{8}{3}}).\frac{\sqrt{3}}{2}}$$

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74 \qquad \textbf{(VI.20)}$$

Giá trị này hoàn toàn trùng với giá trị thu được ở phương trình **(VI.19)** cho mạng F.

■ **Sự tương tự giữa các tập hợp F và H**

Hai tập hợp này thực tế khác nhau về tính đối xứng vĩ mô của chúng, lập phương đối với F và sáu phương đối với H do có ba hay hai lớp chồng nhau. Tuy nhiên chúng rất gần giống nhau vì cả hai đều có độ compac $C = \pi / 3\sqrt{2} \approx 0,74$ và cùng số phối trí [12].

Sự giống nhau này cho phép xét tới sự có mặt các lỗ xen kẽ, kiểu bát diện O và kiểu tứ diện T trong mạng H với $Z = 2$ mắt cho một ô mạng hc. Khái quát từ hai chú thích đã nêu khi đếm số lỗ tương tự của tập hợp F được $N_O = 2$ lỗ bát diện O và $N_T = 4$ lỗ tứ diện T ở mỗi ô mạng.

▶ **Để luyện tập : BT 2 và 5.**

2.2. Xếp chồng không compac

2.2.1. Cấu trúc lập phương tâm khối I

Cấu trúc này là của mọi kim loại kiềm (điển hình là natri) và của nhiều kim loại chuyển tiếp (cột **5**, **6**, Fe_{α} , E_u).

■ **Ô mạng cơ bản**

Trong mạng I, tập hợp không còn là compac nữa; các quả cầu không sát nhau ở trong một lớp nhưng sát nhau giữa các lớp (*hình* 13a). Với chồng lớp kiểu **...A'B'...**, mạng chấp nhận một ô **mạng cơ bản lập phương tâm khối cc**, trong đó các quả cầu tiếp xúc nhau dọc trên đường chéo của hình lập phương (*hình* 13b); từ đó:

$$d = 2.R = a_c.\frac{\sqrt{3}}{2}$$

hay

$$a_c = 4R\frac{\sqrt{3}}{3} \qquad \textbf{(VI.21)}$$

■ **Số mắt**

Có một nguyên tử ở mỗi đỉnh của ô mạng cc và một nguyên tử khác ở vị trí *V*; từ đó:

$$Z = (8.\frac{1}{8}) + (1.1) = 2 \qquad \textbf{(VI.22)}$$

■ **Số phối trí**

Trong cấu trúc này, nguyên tử nằm ở tâm có tám láng giềng gần chiếm những đỉnh ở khoảng cách *d*. Cũng vậy, một nguyên tử đặt ở đỉnh thuộc về 8 ô mạng khác nhau, có 8 láng giềng, một ở tâm của mỗi ô mạng. Do đó số phối trí là:

$$\mathbf{E / E = [8]} \qquad \textbf{(VI.23)}$$

Nó nhỏ hơn nhiều so với kiểu F và H.

■ **Độ compac**

Áp dụng hệ thức **(VI.2)** cho ô mạng cc ta được giá trị sau:

$$C = \frac{Z.\frac{4\pi}{3}R^3}{a_c^3} = \frac{2.\frac{4\pi}{3}R^3}{\left(4R\frac{\sqrt{3}}{3}\right)^3}$$

$$C = \pi\frac{\sqrt{3}}{8} \approx 0,68 \qquad \textbf{(VI.24)}$$

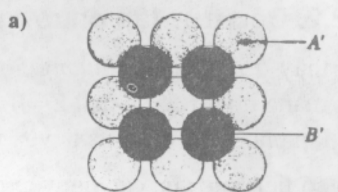
Giá trị này nhỏ hơn độ compac cực đại thấy ở các mạng F và H nhưng cũng xấp xỉ . Sự xếp lớp kiểu I đôi khi được xác định như là **một tập hợp giả compac**.

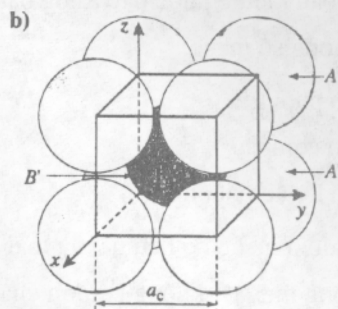
Giảm đồng thời độ compac và số phối trí khi chuyển từ các ô mạng cfc và hc sang ô mạng cc là trường hợp chung: độ compac của một mạng càng lớn khi số phối trí càng lớn, và ngược lại.

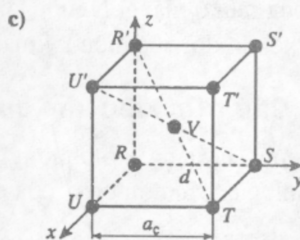
■ **Lỗ tinh thể học**

Cũng như các mạng F và H, tập hợp lập phương tâm khối có các lỗ xen kẽ. Tuy nhiên, ngược với các tập hợp trên, những đa diện phối trí không còn là đều nữa. Các lỗ bát diện và tứ diện bị biến dạng, gọi là O' ($N_{O'} = 6$) và T ($N_{T'} = 12$) sẽ được nhận dạng trong khuôn khổ bài tập 18.

▶ **Để tập luyện : BT 3 và 6.**







H.13. *Tập hợp lập phương tâm khối* I.

a) *lớp xếp;*

b) *ô mạng compac;*

c) *ô mạng không compac.*

2.2.2. Cấu trúc lập phương đơn giản P

Đã thấy ở *mục* 2.3.2 *chương* 5 rằng kiểu mạng đơn giản P chỉ có mắt ở nút mạng do đó có số mắt Z = 1 với mọi hệ tinh thể ở các cạnh mạng tinh thể lập phương F và I mà ta vừa xét, đều tồn tại một mạng lập phương P.

Do có tiếp xúc của các nguyên tử dọc các cạnh một lập phương, ô mạng cơ bản kiểu P được đặc trưng bằng:

- thông số mạng: $a_s = 2R$ **(VI.25)**
- số phối trí: **E / E = [6]** **(VI.26)**
- độ compac: **C = 0,51** **(VI.27)**
- số lỗ lập phương: $N_C = 1$ **(VI.28)**

Sơ đồ ô mạng cơ bản này là loại có lỗ lập phương C ở *hình* 3a.

Trong thực tế, không có đơn chất *E* nào kết tinh dạng ô mạng P kiểu một mắt trong một ô mạng. Ngược lại, lỗ lập phương C được dùng rộng rãi như lỗ xen kẽ, do đó việc hiểu kỹ mạng lập phương đơn giản P là rất có ích.

2.2.3. Cấu trúc kiểu kim cương D

Kim cương là dạng lập phương của cacbon. Cấu trúc của nó là cấu trúc điển hình của các đơn chất của cột **14** (Si, Ge, Sn) với cấu hình lớp ngoài ns^2np^2.

■ **Mô tả mạng**

Trong cấu trúc kim cương D, các nguyên tử cacbon chiếm *đồng thời* mọi vị trí của một *mạng lập phương tâm mặt* F và *một nửa số lỗ tứ diện* T của nó.

Chiếm lỗ tứ diện thực hiện có trật tự: một trong hai vị trí được điền vào ở cả ba hướng chính của không gian. Do đó sơ đồ của ô mạng kim cương *hình* 14a suy từ sơ đồ *hình* 11b.

■ **Số phối trí**

Vì một số nguyên tử đặt ở các lỗ T, số phối trí của nguyên tố cacbon là **(VI.8)** :

$$E / E = [4]$$

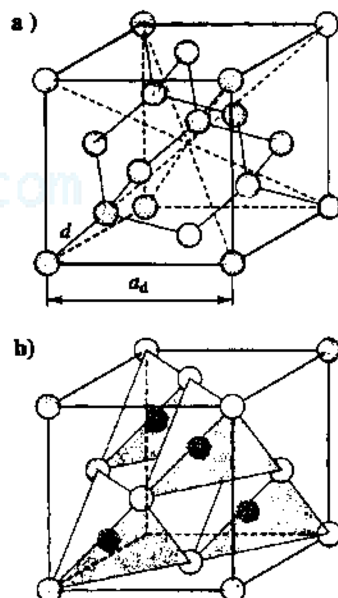
Số phối trí này là số phối trí của mọi nguyên tử của ô mạng vì những nguyên tử thuộc mạng F đã mất số phối trí thông thường [12] của nó ở tập hợp này(nên kiểm tra, coi như bài tập, đối với một nguyên tử ở đỉnh của mạng).

Cấu trúc kim cương gồm các tứ diện đều nối với nhau bởi các đỉnh chung (*hình*14b).

■ **Số mắt**

Theo điều kiện kép để mô tả mạng, một ô mạng kim cương chứa, ngoài 4 nguyên tử thông thường của một ô mạng cfc **(VI.12)**, các nguyên tử bổ sung chiếm một nửa số lỗ tứ diện T **(VI.15)** :

$$Z = 4 + (1/2 . 8) = 8 \quad \text{(VI.29)}$$



H.14. *Cấu trúc kiểu kim cương* D: **a)** *các vị trí nguyên tử* C; **b)** *Tập hợp tứ diện.*

■ **Thông số mạng**

Hình 14a chỉ ra rằng khoảng cách ngắn nhất giữa các nguyên tử cacbon ($d_{C-C} = 2R$) là ở trên đường chéo của hình lập phương ($d = a_d \frac{\sqrt{3}}{4}$), từ đó:

$$a_d = 8R\frac{\sqrt{3}}{3} \qquad \textbf{(VI.30)}$$

■ **Độ compac**

Độ compac của ô mạng kim cương suy được là:

$$C = \frac{Z.\frac{4\pi}{3}R^3}{a_d^3} = \frac{8\frac{4\pi}{3}R^3}{(8R\sqrt{\frac{3}{3}})^3}$$

$$C = \pi\frac{\sqrt{3}}{16} \approx 0,34 \qquad \textbf{(VI.31)}$$

Giá trị của nó tỏ ra nhỏ hơn đối với các mạng I và P. Mặc dù kim cương kết tinh trong hệ **lập phương tâm mặt**, tập hợp của nó là **không compac**.

Kết quả này có thể thấy trước khi xét sự chiếm các lỗ tứ diện bởi các quả cầu bán kính $r = R$ mà phương trình **(VI.9)** giới hạn kích thước là $r = 0,225R$. Các nguyên tử được xen vào các lỗ T (*hình*11) sẽ đẩy các nguyên tử chiếm các vị trí thông thường của mạng cfc lúc đó đã không còn tiếp xúc nhau nữa(*).

(*) *Một kiểu mô tả khác kh... xét cấu trúc kim cương, co... như là kết quả của sự đè lên... nhau của hai tập hợp lập... phương tâm mặt giống nhau... với thông số là a_d nhưng xê... dịch trên 1/4 đường chéo của... lập phương; một là mạng F, và... một là mạng các lỗ T b... chiếm. Điều này giải thích va... trò tương tự của mọi nguyên tử... cacbon.*

■ **Hệ quả**

Trong cấu trúc kiểu kim cương, mọi nguyên tử đều có 4 láng giềng, là số liên kết cực đại đoán được từ quy tắc bát tử cho các nguyên tố có 4 electron hóa trị. Vì các nguyên tử là như nhau nên cùng độ âm điện, liên kết trong kim cương là thuần túy cộng hóa trị. Với góc C–C–C chính xác là $109,47^{o}$, giá trị đặc trưng của cấu trúc tứ diện đều (*xem chương* 4, (§4.3.1), tinh thể kim cương là một đại phân tử cộng hóa trị ba chiều.

Vì mọi electron đều cặp đôi nên kim cương là một chất cách điện và nghịch từ. Chỉ số khúc xạ của nó là cao nhất đã giải thích tại sao nó được dùng làm đồ châu báu. Năng lượng lớn của liên kết cộng hóa trị C–C ($E_{C-C} = 350$ kJ.mol^{-1}) làm cho tinh thể kim cương có độ bền rất lớn, thể hiện như một chất cứng tuyệt vời (đó là vật liệu cứng nhất trong tự nhiên) và có nhiệt độ nóng chảy rất cao ($\theta_{n.c} > 3500^{o}$C). Tính trong suốt của nó được giải thích như sau: năng lượng tia khả kiến không đủ mạnh để phá vỡ liên kết C–C để kích thích electron di chuyển trong tinh thể.

Sẽ không như vậy đối với các nguyên tố cùng nhóm: Silic và germani thể hiện độ nhạy lớn hơn với ánh sáng: bị mờ đục và có thể dẫn điện (được dùng làm chất bán dẫn trong pin quang điện); thiếc có tính chất kim loại rõ rệt(dẫn điện, dẫn nhiệt).

▶ **Để tập luyện : BT.7.**

2.2.4. Cấu trúc graphit G

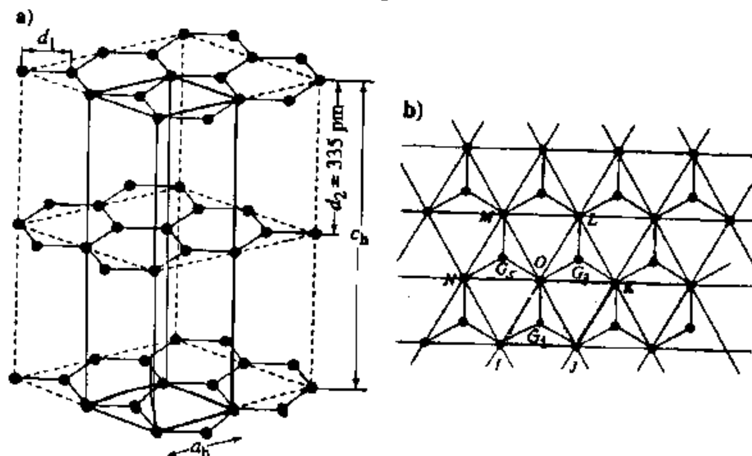
Graphit là một trong những dạng sáu phương của cacbon; nó là ví dụ hoàn hảo về vật liệu hai chiều với bản chất cấu trúc lớp.

■ **Mô tả mạng**

Cấu trúc của graphit là sự xếp chồng các lớp song song với mặt phẳng xOy (*hình* 15a).

Trong một lớp, các nguyên tử cacbon chiếm vị trí những quả cầu trong mặt phẳng của chồng xếp compac. Ngoài những vị trí $O, I, J, ..., N$ của *hình* 7b, các nhân của chúng chiếm các vị trí G_1, G_3 và G_5 ở biểu diễn này (*hình 1*5b). Mỗi nguyên tử cacbon kết hợp với ba láng giềng ($d_1 = 2R = 142$ pm) với góc C–C–C là 120^o đặc trưng cho cấu trúc tam giác đều (*xem chương* 4, §4.3.1).

Khoảng cách d_1 tương ứng với $a_h \frac{\sqrt{3}}{3}$, thông số a_h có giá trị là 246 pm.



◀ **H.15.** *Cấu trúc của graphit:*
a) *Xếp chồng thành lớp;*
b) *Các vị trí bị chiếm trong một lớp. Ô mạng lục giác được vẽ ở* **a)**. *Cấu trúc kiểu tổ ong của graphit thể hiện rõ ở* **b)**. *Vùng màu đậm biểu thị hình chiếu của ô mạng trong mặt phẳng xOy.*

Khoảng cách giữa các nguyên tử cacbon ở hai lớp cạnh nhau là rất lớn ($d_2 = 1/2\, c_h = 335$ pm); tỷ số $\frac{c_h}{a_h}$ rất lớn hơn 1,633, chứng tỏ cấu trúc là không compac.

■ **Hệ quả**

Các orbital p_z của mỗi cacbon không tham gia liên kết σ (với các nguyên tử láng giềng mà tạo nên liên kết π_z không định vị, không chỉ trên một số giới hạn nguyên tử cacbon như trong benzen mà trải ra vô hạn trong mặt phẳng xOy. Từ đó suy ra tính bất đẳng hướng mạnh của độ dẫn điện σ (đo song song với mặt phẳng xOy thì lớn hơn 200 lần so với khi đo theo hướng vuông góc với Oz).

Các liên kết C – C tạo ra khung trong mặt phẳng xếp lớp là thuộc kiểu thuần túy cộng hóa trị. Chúng rõ ràng là rất mạnh trong mặt phẳng (graphit thăng hoa ở trên 3400^oC). Ngược lại các liên kết C – C giữa các lớp thì chỉ do tương tác Van der Waals. Độ yếu của liên kết này giải thích tính chất tách lớp của graphit và dùng nó như một chất bôi trơn phân tử.

▶ **Để luyện tập : B.T 9.**

2.3. Kết luận

2.3.1. Tương tác hóa học và cấu trúc tinh thể

Đã chỉ ra ở *mục* 3.1 của *chương* 5 rằng những tương tác giữa những nguyên tử ảnh hưởng rõ rệt đến tính bền của các tinh thể (biến thiên nhiệt độ nóng chảy θ_{nc}).

74 nguyên tố của Bảng tuần hoàn kết tinh ở dạng đối xứng lập phương hoặc sáu phương.

Có một tương quan chặt giữa một số phối trí cao và kiểu tương tác trực tiếp giữa các nguyên tử của nguyên tố E như thấy ở bảng phân bố các đơn chất theo cấu trúc và theo kiểu liên kết (*hình* 16).

tương tác trực tiếp		cấu trúc ghi ở bảng tuần hoàn		
kiểu liên kết	số trường hợp	số tổng cộng	đối xứng c hay h	số phối trí ≥ 8
cộng hóa trị	13	13	7	3
kim loại	63	61	55	53
phân tử	14	12	9	7
bản chất không rõ	13	3	3	3
tổng cộng	103	89	74	66

◀ **H.16.** *Liên hệ giữa bản chất của liên kết hóa học và kiểu cấu trúc.*

Có đến 84% đơn chất là kim loại, 50% là chất phân tử nhưng chỉ có 23% là chất ở dạng cộng hoá trị kết tinh ở dạng tập hợp compac đặc trưng bởi số phối trí bằng (mạng lập phương tâm khối I) hoặc lớn hơn 8 (mạng lập phương tâm mặt F hay sáu phương compac H). Ngược lại 31% đơn chất cộng hoá trị có đối xứng lập phương hay sáu phương với số phối trí nhỏ hơn. Các khả năng tương tác electron của một nguyên tử phụ thuộc trực tiếp vào số phối trí của nó, tức là vào môi trường gần nhất của nó :

• Tương tác càng định hướng trong không gian theo một hướng xác định thì số láng giềng gần của nó càng giảm; liên kết có xu hướng mang đặc trưng cộng hóa trị.

• Ngược lại, tương tác càng thực hiện trong toàn không gian thì số phối trí của nó càng lớn; liên kết có đặc tính kiểu kim loại hay phân tử tùy thuộc vào vị trí (và do đó là cấu hình electron) của nguyên tố.

2.3.2. Cấu trúc tinh thể và cấu trúc electron của kim loại

Rõ ràng là cấu trúc tinh thể của một nguyên tố khi kết tinh không phải là ngẫu nhiên. Nguyên nhân sâu xa phải được xét ở mức năng lượng, dựa vào lực đẩy coulomb.

Nhiều lý thuyết đã phát triển để lập tương quan giữa cấu trúc tinh thể đơn chất kết tinh và các đại lượng đặc trưng của nó. Các lý thuyết hiện đại nhất luôn nhấn mạnh tầm quan trọng của yếu tố điện tử trong việc làm bền một cấu trúc đã cho ở mức độ các hợp chất kim loại, trong đó (*xem chương* 5, §3.2.1) các cation kim loại tắm trong một lớp khí electron linh động.

(*) *Hợp kim là sản phẩm có đặc tính kim loại tạo ra do trộn một hay nhiều nguyên tố vào một kim loại để cải thiện tính chất của kim loại đó (độ bền ăn mòn, độ cứng...).*

Như vậy số phối trí bằng hoặc lớn hơn 8 của kim loại là một hệ quả trực tiếp của việc nó ít electron hóa trị. Vì vậy các tương tác electron bị giới hạn. Có ba loại cấu trúc kim loại cơ bản (rất ít trường hợp ngoại lệ) ứng với các cấu hình electron riêng (*hình* 17).

lập phương I	s^1p^0	d^3s^2	d^4s^2			
sáu phương H	s^2p^0	d^1s^2	d^2s^2	d^5s^2	d^6s^2	$d^{10}s^2$
lập phương F	s^2p^x	d^0s^2	d^7s^2	d^8s^2	d^9s^2 hoặc $d^{10}s^1$	

◀ **H.17.** *Sự tương ứng giữa cấu trúc tinh thể và cấu trúc electron của các kim loại và hợp kim*(*).

Áp dụng 1

Bạc, bán kính nguyên tử R = 144 pm, kết tinh dạng ô mạng cfc. Tùy theo kích thước mà các nguyên tử lạ E có thể đi vào trong mạng bạc và tạo ra một dung dịch rắn có tên gọi khác nhau: dung dịch rắn xen kẽ (bằng cách chiếm các lỗ xen kẽ), hoặc dung dịch rắn thay thế (bằng cách thay thế các nguyên tử bạc).

1) *Tính khối lượng thể tích của bạc nguyên chất.*

2) *Xác định số phối trí và độ compac của mạng cfc.*

3) *Xen kẽ lỗ tinh thể học khác nhau khi tạo thành.*

a) *Cho biết bản chất và số mắt của mỗi chất chứa trong một ô mạng.*

b) *Xác định bán kính cực đại r_i của một nguyên tử lạ E hình cầu nằm trong mạng ở mỗi kiểu lỗ mà không làm biến dạng mạng.*

4) *Vàng, bán kính nguyên tử R' = 147 pm, tạo dung dịch rắn α với bạc.*

a) *Suy ra bản chất của dung dịch α này.*

b) *Biểu thị cấu trúc hóa học của α theo phần mol x của vàng.*

c) *Lập biểu thức của thông số a_x của dung dịch rắn theo x; hệ thức này được gọi là hệ thức Végard.*

5) *Một hợp kim bạc – vàng tương ứng với một thành phần đặc biệt của dung dịch rắn α đặc trưng bởi phần khối lượng vàng w = 0,100.*

a) *Tính giá trị của x.*

b) *Xác định khối lượng thể tích của hợp kim này.*

(Theo ENSIETA, Ban vật lý, 1992).

1) Sơ đồ ô mạng : *xem hình 9.*

Số nguyên tử bạc trong một ô mạng:

$$Z = (8 \,.\, 1/8) + (6 \,.\, 1/2) = 4$$

Với những nguyên tử tiếp xúc trên đường chéo của mặt thì thông số ô mạng là:

$$a_{Ag} = 2R\sqrt{2} = 2.144\sqrt{2} = 407 \text{ pm}$$

Khối lượng thể tích:

$$\rho = \frac{Z.M_{Ag}}{a_{Ag}^3.N_A} = \frac{4.108.10^{-3}}{(407.10^{-12})^3.6{,}02.10^{23}}$$

$$\rho = 1{,}06.10^4 \text{ kg.m}^{-3}$$

2) Số phối trí xác định theo kiểu ...*ABCABC*...:

$$Ag / Ag = [12]$$

Độ compac:

$$C = \frac{Z.\frac{4\pi}{3}R^3}{a^3} = \frac{4\,.\,\frac{4\pi}{3}R^3}{(2R\sqrt{2})^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0{,}740$$

3.a) Các lỗ O với số phối trí 6 chiếm tâm ô mạng và điểm giữa các cạnh:

$$N_O = (1.1) + (12 \,.\, 1/4) = 4 = Z$$

Các lỗ T với số phối trí 4 nằm ở phần tư của những đường chéo chính: $N_T = (8.1) = 8 = 2Z$.

b) Kích thước cực đại của một nguyên tử *E* có khả năng xen kẽ vào một lỗ có bản chất :

lỗ bát diện O: $r_o + R \le 1/2\, a_{Ag}$

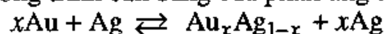
theo **(VI.7)** : $r_o \le R(\sqrt{2} - 1) = 59{,}6$ pm

lỗ tứ diện T: $r_t + R \le a_{Ag}\dfrac{\sqrt{3}}{4}$

theo **(VI.9)**: $r_t \le R(\sqrt{\dfrac{3}{2}} - 1) = 32{,}4$ pm

4.a) Điều kiện $R' \gg r_o$ cấm mọi xen kẽ vàng vào mạng F của bạc. Dung dịch rắn tương ứng với sự thế nguyên tử bạc bằng vàng. Vậy nó là dung dịch rắn kiểu thay thế.

b) Phương trình cân bằng của phản ứng thế:



$$xAu + Ag \rightleftarrows Au_xAg_{1-x} + xAg$$

c) Định luật Végard cho biểu thức afin liên hệ thông số a_x của ô mạng với bán kính trung bình $\overline{R}$ của các nguyên tử và thành phần dung dịch rắn:

$$a_x = 2\overline{R}\sqrt{2} = 2\sqrt{2}\,(x R' + (1-x) R)$$

$$= 2\sqrt{2}\,(147x + 144(1-x)) = 407 + 8{,}5x \text{ pm}$$

5.a) Phần khối lượng có dạng:

$$w = \frac{m_{Au}}{m_{Au} + m_{Ag}} = \frac{xM_{Au}}{xM_{Au} + (1-x)M_{Ag}}$$

$$w = \frac{197x}{197x + 108(1-x)} = \frac{197x}{108 + 89x}$$

hay $x = \dfrac{108w}{197 - 89w}$

Chú thích: với $w = 0{,}100$ thì $x = 0{,}057$.

b) Với thành phần ở trên $Au_{0,057}Ag_{0,943}$:

• Khối lượng mol là:

$$M_x = xM_{Au} + (1-x)M_{Ag} = 108 + 89x = 113 \text{g.mol}^{-1}.$$

• Thông số ô mạng: $a_x = 407 + 8{,}5x = 408$ pm.

Từ đó khối lượng thể tích ρ_x là:

$$\rho_x = \frac{Z.M_x}{a_x^3.N_A} = \frac{4.113.10^{-3}}{(408.10^{-12})^3.6{,}02.10^{23}}$$

$$\rho_x = 1{,}11.10^4 \text{ kg.m}^{-3}$$

3 Cấu trúc các hợp chất ion hai nguyên tố

3.1. Điều kiện tạo thành

Trong các hợp chất ion hai nguyên tố công thức chung C_xA_y có hai nguyên tố khác nhau, một ở cation C^{p+}, một ở anion A^{q-}, mỗi nguyên tố mang đặc tính riêng. Hai quy tắc đơn giản dùng để thiết lập các cơ cấu tinh thể :

Quy tắc 1: **Tinh thể trung hòa điện.**

Quy tắc 2: **Các ion nhỏ nhất bán kính *r* chiếm những lỗ xen kẽ của mạng chủ tạo ra bởi các ion lớn nhất, bán kính *R*, để chúng tiếp xúc được với nhau.**

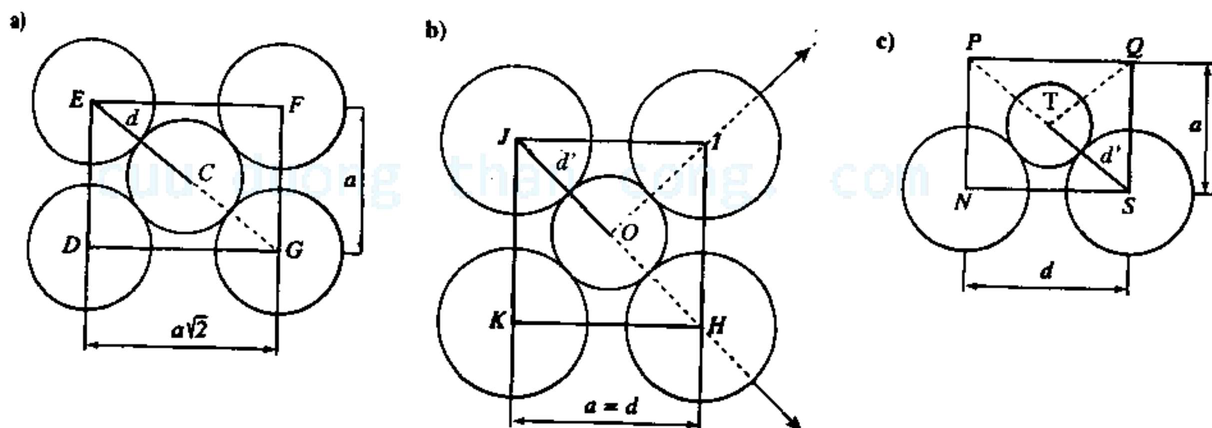
Quy tắc 1 có nghĩa là tổng những điện tích dương phải đúng bằng tổng những điện tích âm. Nó kiểm chứng sự chiếm không gian của một lỗ tinh thể (xem ZnS và CaF_2).

Quy tắc 2 suy ra từ một điều hiển nhiên :

Các lực hút coulomb làm cho các cation và anion tiếp xúc nhau, ngược lại các lực đẩy nhằm tách các ion cùng điện tích ra xa.

Vậy có sự **tiếp xúc giữa các ion khác dấu** và **không tiếp xúc giữa các ion cùng dấu** sao cho *trong một tinh thể ion, mạng chủ, luôn luôn bị biến dạng do đó không bao giờ là một tập hợp compac*. Trong những điều kiện này, **khoảng cách ngắn nhất** *d* giữa các nguyên tử tương ứng với tổng ***R* + *r*** và không còn là 2 *R* nữa như trong trường hợp đơn chất.

Ba sơ đồ *hình* 18 biểu diễn những thay đổi tương ứng với các *hình* 3c,4b và 5c đối với các lỗ lập phương C, bát diện O và tứ diện T.



H.18. *Lỗ xen kẽ trong các tinh thể ion:*

a) *Lỗ* C:
Trong mặt phẳng chéo, có tiếp xúc nếu : $a\sqrt{3} = 2(R+r)$
không có tiếp xúc nếu: $a \geq 2R$
từ đó : $\frac{r}{R} \geq \sqrt{3} - 1$

b) *Lỗ* O:
Trong mặt phẳng xích đạo, có tiếp xúc nếu: $a\sqrt{2} = 2(R+r)$
không tiếp xúc nếu: $a \geq 2R$
từ đó: $\frac{r}{R} \geq \sqrt{2} - 1$

c) *Lỗ* T:
Trong mặt phẳng chéo, có tiế[...] xúc nếu $a\sqrt{3} = 2(R+r)$
không tiếp xúc nếu: $a\sqrt{2} \geq 2$[...]
từ đó : $\frac{r}{R} \geq \sqrt{\frac{3}{2}} - 1$

Tính toán thực hiện trong mỗi trường hợp trên dựa vào một mặt, sự tiếp xúc giữa quả cầu bán kính *r* chiếm một lỗ xen kẽ và những quả cầu bán kính *R* tạo nên đa diện phối trí, mặt khác, sự không tiếp xúc giữa các quả cầu bán kính *R*. Kết luận luôn là một: **bán kính *r*** phải **lớn hơn** giá trị giới hạn tìm được cho **bán kính các lỗ**.

Kết quả là, bản chất của lỗ tinh thể bị chiếm phải tuân theo những bất đẳng thức sau, thể hiện rằng một ion không thể *trôi nổi* tự do trong một cơ cấu ion điện tích ngược dấu :

$\sqrt{3}-1 \le \frac{r}{R} \le 1$ lỗ lập phương số phối trí : [8] **(VI.32)**

$\sqrt{2}-1 \le \frac{r}{R} \le \sqrt{3}-1$ lỗ bát diện số phối trí : [6] **(VI.33)**

$\sqrt{\frac{3}{2}}-1 \le \frac{r}{R} \le \sqrt{2}-1$ lỗ tứ diện số phối trí : [4] **(VI.34)**

Kết quả như vậy làm thay đổi đối với các hợp chất ion, (*hình* 19), sơ đồ sự chiếm các lỗ của các đơn chất nêu ở *mục* 1.4.4.

Số phối trí	lỗ trống	0 – 0,225 ($\sqrt{3/2}-1$)	0,225 – 0,414 ($\sqrt{2}-1$)	0,414 – 0,732 ($\sqrt{3}-1$)	0,732 – 1,0	> 1,0 (r/R)
8	lập phương C				ưu tiên	
6	bát diện O			ưu tiên		
4	tứ diện T		ưu tiên			

H.19. *Bản chất các lỗ xen kẽ khác nhau bị chiếm trong những hợp chất ion phụ thuộc vào tỷ số r / R. Những miền gạch chéo tương ứng với những giá trị cấm của tỷ số r / R. Với một tỷ số đã cho, lỗ xen kẽ ưu tiên được ghi rõ trên hình.*

3.2. Quan hệ nguồn gốc cấu trúc

Việc mô tả các cấu trúc tinh thể sau đây dựa vào cách làm duy nhất, và có thể khái quát theo sự nhận dạng cấu trúc tinh thể chưa biết. Các bước đi theo thứ tự sau:

• tìm, từ một bảng riêng, bán kính ion của các chất liên quan.

• từ tỷ số *r* / *R*, nhận dạng bản chất của lỗ tinh thể chiếm bởi các ion nhỏ nhất, nói chung đó là các cation C^{p+} ;

• xác định các ion lớn nhất của mạng, nói chung đó là các anion A^{q-}.

• phân tích cấu trúc (đối xứng, thông số, mắt, độ compac, số phối trí,...).

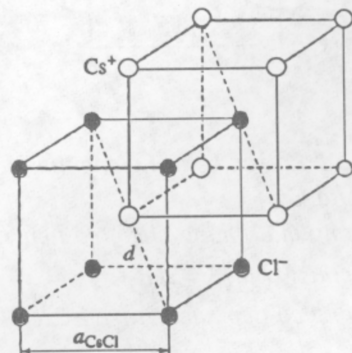
3.2.1. Cấu trúc kiểu clorua cesi

Clorua cesi, công thức CsCl, được tạo thành từ các ion cesi Cs^+ và ion Cl^-. Từ các bán kính ion $R(Cs^+) = 169$ pm $= r$ và $R(Cl^-) = 181$ pm $= R$. Suy ra:

$$\frac{r}{R} = \frac{169}{181} = 0{,}934 \text{ , tức là } \frac{r}{R} > 0{,}732$$

■ **Mô tả cấu trúc**

Áp dụng hệ thức (**VI.32**), các ion Cs^+ chiếm các lỗ lập phương C mà chỉ tồn tại trong mạng lập phương đơn giản P. Cấu trúc CsCl sẽ được mô tả như sau (*hình* 20).



H.20. *Cấu trúc kiểu* CsCl.

Trong cấu trúc kiểu CsCl:

• **Các ion Cl^- tạo một *mạng lập phương đơn giản* tương ứng với sự có mặt một ion Cl^- trong mỗi ô mạng.**

• **Các ion Cs^+ chiếm *mọi lỗ lập phương* C (VI.28) với cùng số lượng bằng nhau để thỏa mãn điều kiện trung hoà điện.**

Các ion Cs^+ tạo tập hợp thứ hai, lập phương đơn giản P, lệch với tập hợp của Cl^- bằng phép tịnh tiến một nửa đường chéo của lập phương. Như vậy là có **$Z = 1$ mắt CsCl** trong ô mạng.

■ **Thông số mạng**

Sự tiếp xúc của các ion Cs^+ và Cl^- dọc đường chéo chính của lập phương cho ta giá trị lý thuyết của thông số mạng là:

$$a_{CsCl} = \frac{2\sqrt{3}}{3}.(R+r) = \frac{2\sqrt{3}}{3}.(181+169) = 404 \text{ pm}$$

rất gần thông số thực a = 412,3 pm của clorua cesi. Sai khác 2% giữa hai giá trị này chứng tỏ dùng mô hình trên là đúng.

■ **Độ compac**

Độ compac C được tính nhờ phương trình **(VI.2)** có giá trị bằng số là:

$$C = \frac{1.\left[\frac{4\pi}{3}R^3 + \frac{4\pi}{3}r^3\right]}{a_{CsCl}^3} = \frac{4\pi}{3}.\frac{181^3+169^3}{404^3} = 0{,}683$$

Nó lớn hơn giá trị của ô mạng lập phương đơn giản P **(VI.27)**.

■ **Số phối trí**

Có hai kiểu quan hệ:

• Số phối trí của một ion đối với một ion như nó là số phối trí của mạng P mô tả vị trí riêng của những ion clorua hoặc ion cesi **(VI.26)**:

$$Cl^- / Cl^- = Cs^+/Cs^+ = [6] \ (*)$$

• Số phối trí của một ion đối với ion khác là số phối trí của 1 ô lập phương C **(VI.4)**:

$$Cs^+/Cl^- = Cl^-/Cs^+ = [8]$$

Cấu trúc kiểu clorua cesi là cấu trúc của các halogenua *MX* của kim loại kiềm kích thước lớn (*M* = Cs, Rb) và của amoni (ở trạng thái rắn tính chất hoá học của ion NH_4^+ thường rất gần giống các ion K^+, Rb^+). Không có một oxit nào cũng như hiđrua nào có cấu trúc này.

(*) Kí hiệu này được khuyến nghị dùng chính thức. Sự phối trí của CsCl được viết trong một số tác phẩm ở dạng khác : 6/6, 6–6, (6 –6) hay [6–6] ; cũng như vậy đối với các cấu trúc khác được nghiên cứu trong mục 3.2. này.

▶ **Để luyện tập: BT. 10, 13 và 15.**

3.2.2. Cấu trúc kiểu clorua natri

Dạng tự nhiên của clorua natri NaCl là muối mỏ với:

$$R(Na^+) = 97 \text{ pm} = r \text{ và } R(Cl^-) = 181 \text{ pm} = R.$$

Từ đó
$$\frac{r}{R} = \frac{97}{181} = 0{,}536$$

$$\text{hay là: } 0{,}414 < \frac{r}{R} < 0{,}732$$

■ **Mô tả cấu trúc**

Theo hệ thức **(VI.33),** ion Na^+ phải chiếm các lỗ bát diện của một mạng compac (là **F** hay **H**). Tinh thể có đối xứng lập phương, suy ra:

Trong cấu trúc NaCl (*hình* 21):

• **Các ion clorua tạo mạng F; vậy có 4 ion Cl^- trong ô mạng.**

• **Điều kiện trung hòa áp đặt sự chiếm mọi lỗ bát diện ($N_O = 4$) bởi các ion Na^+. Các ion này tạo ra một mạng thứ hai kiểu F, lệch một nửa cạnh của mạng ion Cl^-.**

Mạng các ion Na^+ được biểu thị bằng các gạch đen ở *hình* 21a. Vậy có **Z = 4 mắt NaCl** một ô mạng.

■ **Thông số mạng**

Vì các ion Na^+ và Cl^- tiếp xúc nhau dọc theo cạnh hình lập phương nên theo lý thuyết:

$$a_{NaCl} = 2(R + r) = 2(181 + 97) = 556 \text{ pm}.$$

phù hợp tốt (cỡ 2%) với giá trị thực nghiệm $a = 564{,}1$ pm.

■ **Độ compac**

Độ compac C được tính nhờ phương trình **(VI.2):**

$$C = \frac{4.[\frac{4\pi}{3}R^3 + \frac{4\pi}{3}r^3]}{a_{NaCl}^3} = \frac{16\pi}{3}.\frac{181^3 + 97^3}{556^3} = 0{,}667$$

Giá trị gần với giá trị của cấu trúc CsCl nhưng nhỏ hơn giá trị thu được cho tập hợp cfc F.

■ **Số phối trí**

Vẫn có hai kiểu liên hệ:

• Số phối trí của một ion đối với chính nó là số phối trí của **mạng F (VI.10)**:

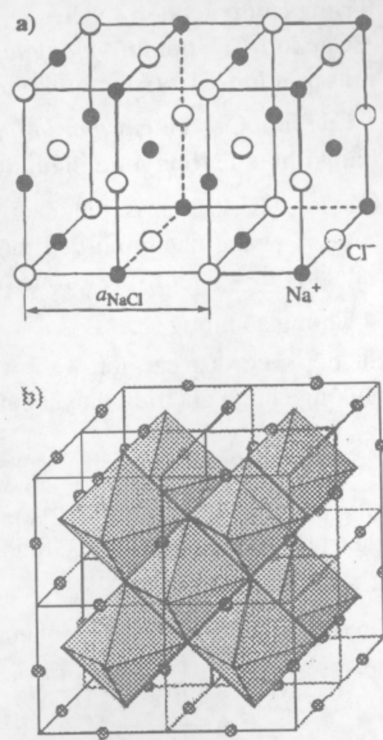
$$Cl^- / Cl^- = Na^+ / Na^+ = [12]$$

• Số phối trí của một ion đối với ion khác là số phối trí của **lỗ O (VI.6):**

$$Na^+ / Cl^- = Cl^- / Na^+ = [6]$$

Cấu trúc này là cấu trúc của các halogenua *MX* của kim loại kiềm đầu tiên (*M* = Li, Na, K), của mọi hiđro kiềm *M*H (*M* = Li ...Cs) cũng như cấu trúc của nhiều kim loại hóa trị hai *M*O (*M* = Mg ... Ba, Ti ... Ni,...). Đó là cấu trúc cổ điển của cacbua *M*C (*M* = Ti...Th, V...Th, ...) và các nitrua xen kẽ *M*N (*M* = Sc, ... La, Ti... Hf,...) của các kim loại chuyển tiếp.

▶ **Để tập luyện : BT 11 và 13.**



H.21. *Cấu trúc kiểu* NaCl:
a) *biểu thị dạng không compac mạng* Cl^- *và* Na^+.
b) *biểu thị các bát diện hoàn toàn nằm trong tập hợp 8 lập phương (các ion của mạng chủ không ghi trong hình).*

3.2.3. Cấu trúc kiểu sphalerit (blende)

Sulfua kẽm ZnS có nhiều dạng thù hình; sphalerit là dạng lập phương. Mặc dù độ âm điện chênh nhau ít giữa kẽm và lưu huỳnh nhưng vẫn có thể dùng các ion Zn^{2+} và S^{2-} để mô tả cấu trúc. Vì bán kính $R(Zn^{2+}) = 74$ pm $= r$ và $R(S^{2-}) = 184$ pm $= R$ nên:

$$\frac{r}{R} = \frac{74}{184} = 0{,}402, \text{ hoặc } 0{,}225 < \frac{r}{R} < 0{,}414$$

■ **Mô tả cấu trúc**

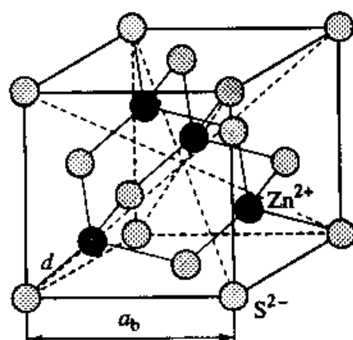
Theo hệ thống **(VI.34)**, các ion Zn^{2+} chiếm các lỗ tứ diện của một mạng compac (tập hợp F hoặc H).

Vì tinh thể ZnS sphalerit (*hình* 22):

- **Các ion sulfua tạo *mạng lập phương tâm mặt* F, kéo theo sự có mặt của bốn ion sulfua trong một ô mạng.**
- **Để thỏa mãn tính trung hòa, điện của mạng, các ion Zn^{2+} chiếm một nửa số lỗ tứ diện, tức là bốn ion Zn^{2+} cho một ô mạng.**

Vậy có **Z = 4** mắt **ZnS** trong một ô mạng.

Cấu trúc mô tả ở *hình* 22 chỉ khác cấu trúc của kim cương (*hình* 14a) ở bản chất chất chiếm lỗ tứ diện: là các nguyên tử giống hệt nhau ở mạng kim cương, là các ion khác nhau trong sphalerit.



H.22. *Cấu trúc kiểu* ZnS.

■ **Số phối trí**

Chú thích ở *mục* 2.2.3 còn được áp dụng ở đây; hai mạng các ion Zn^{2+} và S^{2-} đều là những tập cfc, lệch nhau theo phần tư đường chéo chính. Từ đó **(VI.10)**:

$$S^{2-} / S^{2-} = Zn^{2+} / Zn^{2+} = [12]$$

Các ion của một loại chiếm các lỗ T của tập hợp F tạo ra bởi các ion của loại khác **(VI.8)**:

$$Zn^{2+} / S^{2-} = S^{2-} / Zn^{2+} = [4]$$

■ **Thông số mạng**

Các tính chất cấu trúc của sphalerit do đó rất gần với cấu trúc của kim cương. Đặc biệt, các thông số a_{shp} thu được bằng cách thay $2R$ bằng $r + R$ trong tính toán lý thuyết theo phương trình **(VI.30)**:

$$a_{sph} = 4\frac{\sqrt{3}}{3}.(R + r) = 4\frac{\sqrt{3}}{3}.(184 + 74) = 596 \text{ pm}$$

Kết quả thu được này xa với giá trị thực a = 541,1 pm. Sai lệch hơn 10% chứng tỏ mô hình ion sử dụng để mô tả các hợp chất hai nguyên tố là có giới hạn. Do vậy không thể coi sphalerit như một hợp chất ion thực thụ. Hiệu độ âm điện giữa kẽm và lưu huỳnh không đủ để có ý nghĩa thực về sự di chuyển hình thức hai electron từ kẽm đến lưu huỳnh. Liên kết Zn–S có đặc tính cộng hóa trị khá rõ. Kết quả được xác nhận bởi góc S–Zn–S là $109{,}47°$, đúng bằng đặc trưng của cấu trúc tứ diện của các orbital nguyên tử của kẽm và do đó nó có tính cộng hóa trị lớn (cũng nguyên nhân như vậy suy ra cấu trúc tứ diện của các orbital nguyên tử lưu huỳnh).

Cấu trúc kiểu sphalerit thường là của hợp chất *AB* mà các nguyên tố có electron *np*. Nó đặc trưng cho rất nhiều hợp chất, như SiC...SnSi, GaP...InSb, ZnS...CdTe, CuF...AgI. Trong các hợp chất này, tổng các electron hóa trị của *A* và *B* luôn luôn bằng 8; điều này một lần nữa lại minh họa tầm quan trọng của đôi electron và của quy tắc bát tử.

Cacbua silic hay cacborundum SiC là một vật liệu rất cứng, dùng làm đá mài, mài các dụng cụ bằng cacbua wolfram.

▶ **Để tập luyện: BT.14.**

3.2.4. Cấu trúc kiểu fluorin

Fluorin là florua canxi tự nhiên. Bán kính ion $R(Ca^{2+}) = 99pm = r$ và $R(F^-) = 136$ pm $= R$ cho tỷ số :

$$\frac{r}{R} = \frac{99}{136} = 0,728 \text{ , hay là } 0,732 = \frac{r}{R} < 1$$

■ **Mô tả cấu trúc**

Áp dụng phương trình **(VI.32)**, các ion Ca^{2+} chiếm các lỗ lập phương C. Chỉ một mạng tinh thể tiếp nhận nó là mạng P, vì vậy **cấu trúc của fluorin suy ra từ cấu trúc CsCl.**

Vì số lỗ C bằng số nguyên tử của mạng (*xem* §2.3.2) và công thức phải biểu thị số anion F^- nhiều gấp đôi số ion Ca^{2+} nên các ion Ca^{2+} chỉ có thể chiếm một nửa số lỗ lập phương. Sự chiếm đó là trật tự, một lỗ trên hai lỗ bị chiếm ở cả ba chiều không gian.

Sự lặp lại tuần hoàn của mạng bắt buộc phải có một thông số a_{fl} của fluorin lớn gấp hai lần của ô mạng kiểu CsCl (ở đó mọi lỗ đều bị chiếm).

Ô mạng fluorin có thể tạo thành bằng cách kết hợp 8 hình lập phương nhỏ đơn giản của các ion florua (*hình* 23a), tức là tổng cộng có 8 ion F^-; bốn lập phương trong đó bị các ion Ca^{2+} chiếm ở các độ cao $z = 1/4$ và $z = 3/4$, tức là tổng cộng có bốn ion Ca^{2+}.

Vậy số mắt CaF_2 trong ô mạng là **Z = 4**.

■ **Thông số ô mạng**

Thông số này được tính từ sự tiếp xúc của hai ion trên phần tư đường chéo chính:

$$a_{fl} = \frac{4\sqrt{3}}{3}.(R + r) = 543\text{pm}$$

gần với giá trị thực $a = 546,3$pm.

■ **Số phối trí**

Các số phối trí thay đổi từ nguyên tố này đến nguyên tố khác vì các kiểu mạng là khác nhau:

- Các anion với nhau: đó là số phối trí của **mạng P (VI.26)** :

$$F^-/F^- = [6]$$

- Các cation với nhau: đó là số phối trí của **mạng F (VI.10)** :

$$Ca^{2+}/Ca^{2+} = [12]$$

- Một cation với các anion: đó là của **lỗ lập phương C (VI.4)** :

$$Ca^{2+}/F^- = [8]$$

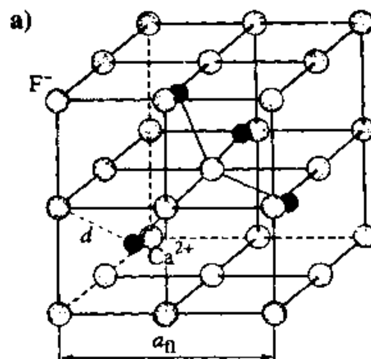
- Một anion đối với các cation: đó là của **lỗ tứ diện T (VI.8)** :

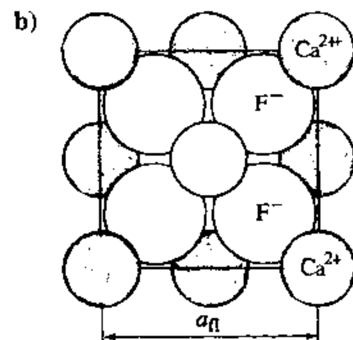
$$F^-/Ca^{2+} = [4]$$

(dễ dàng nhận dạng ion F^- chiếm tâm ô mạng).

Cấu trúc fluorin là cấu trúc của nhiều florua hóa trị hai MF_2 (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Hg, Cd) và của một số oxit MO_2 với cation lớn hóa trị bốn (M = Ce, Pr, Th, U).

▶ **Để luyện tập: BT 12 và 15.**





H.23. *Cấu trúc kiểu fluorin với gốc ở một ion:*

a) *florua (mô hình không compac);*

b) *canxi (mô hình compac).*

Khi giữ một ion canxi làm gốc, cấu trúc của fluorin có thể mô tả như một mạng kiểu cfc của các ion Ca^{2+} mà mọi lỗ T đều bị chiếm bởi các ion F^-.

3.3. Kết luận

Ở mọi hợp chất ion hai nguyên tố, công thức chung là C_xA_y, như xét ở trên, có tồn tại một hệ thức cơ bản giữa số phối trí tương đối của hai loại:

$$x\,.\,C/A = y\,.\,A/C \qquad \text{(VI.35)}$$

Hệ thức này dựa trên điều kiện trung hòa điện theo quy tắc 1 về điều kiện hình thành cấu trúc của hợp chất ion nêu ở *mục* 3.1. Nó cho phép xác định một trong các số phối trí khi số khác đã biết.

Tính chất này là rất quý để xác định các số phối trí tương đối của các loại trong trường hợp cấu trúc phức tạp. Đó cũng là lý do mà trong cấu trúc của natri oxit Na_2O, các ion Na^+ ($r = 97$pm) chiếm tám lỗ tứ diện T của mạng F (Z = 4) của ion O^{2-} ($R = 140$ pm) và không phải là bốn lỗ bát diện O như dự đoán từ tỷ số $r/R = 0{,}692$ (*xem bài tập* 20).

Áp dụng 2

Iođua kali và thali có các cấu trúc lập phương, trong đó số phối trí của các ion K^+ *và* Tl^+ *(bán kính tương ứng là 133 và 147 pm) là 6 và 8 đối với cùng một thực thể.*

1) *Xác định và mô tả các kiểu cấu trúc của các ion iođua trên.*

2) *Tính giá trị gần đúng bán kính ion* I^- *trong iođua kali (* a_{KI} *=706 pm). Từ đó suy ra mạng các anion có là compac hay không.*

3) *Xác định giá trị gần đúng của thông số* a_{TlI} *của iođua thali.*

4) *Khảo sát bằng tinh thể học phóng xạ các đơn tinh thể iođua thali cho biết khoảng cách mạng lưới tương ứng với mặt phẳng nguyên tử chứa hai cạnh đối của ô mạng là 297 pm.*

Tính giá trị chính xác của thông số a_{TlI}.

5) *Tính khối lượng thể tích và độ compac của hai iođua này.*

1) Cấu trúc kết tinh các halogenua kiềm *MX*: kiểu CsCl (*hình* 20) hay kiểu NaCl (*hình* 21a).

Số phối trí cation M^+/M^+ là 6 trong CsCl, là 12 trong NaCl và số phối trí M^+/X^- là 8 trong CsCl và 6 trong NaCl. Do đó các giá trị đã cho là 6 và 8 là của trường hợp K^+/I^- và Tl^+/I^-.

Từ đó cấu trúc kiểu CsCl cho TlI và cấu trúc kiểu NaCl cho KI.

2.a) Trong KI, các ion tiếp xúc trên các cạnh:

$$a_{KI} = 2[R(K^+) + R(I^-)]$$

từ đó:

$$R(I^-) = 1/2.\,a_{KI} - R(K^+) = (706/2) - 133 = 220 \text{ pm}$$

b) Thông số lý thuyết của một mạng F (**VI.11**):

$$a_f = 2R(I^-)\sqrt{2} = 2.220\sqrt{2} = 622 \text{ pm}$$

Vì $a_f < a_{KI}$, các ion I^- tạo ra một mạng lập phương tâm mặt không compac.

3) Các ion Tl^+ và I^- tiếp xúc trên đường chéo chính của hình lập phương.

$$a_{TlI} = \frac{2\sqrt{3}}{3}.[R(Tl^+) + R(I^-)]$$

$$= \frac{2\sqrt{3}}{3}.(147 + 220) = 424 \text{ pm}$$

4.a) Khoảng cách mạng lưới là khoảng cách giữa gốc và mặt phẳng *DEFG* của *hình* 18a. Khoảng cách mạng là:

$$d = a\frac{\sqrt{2}}{2}$$

Từ đó : $a = d\,.\,\sqrt{2} = 297\,.\,\sqrt{2} = 420$ pm

5.a) Với KI:

• Độ compac:

$$C_{KI} = \frac{4.\left[\frac{4\pi}{3}R(K^+)^3 + \frac{4\pi}{3}R(I^-)^3\right]}{a_{KI}^3}$$

$$= \frac{16\pi}{3}.\frac{133^3 + 220^3}{706^3} = 0,619$$

• Khối lượng thể tích:

$$\rho_{KI} = \frac{Z.M_{KI}}{a_{KI}^3.N_A} = \frac{4[39,1+127].10^{-3}}{(706.10^{-12})^3.6,02.10^{23}}$$

$$= 3,14.10^3 kg.m^{-3}$$

b) Với TlI:

• Độ compac:

$$C_{TlI} = \frac{1.\left[\frac{4\pi}{3}R(Tl^+)^3 + \frac{4\pi}{3}R(I^-)^3\right]}{a_{TlI}^3}$$

$$= \frac{4\pi}{3}.\frac{147^3 + 220^3}{420^3} = 0,782$$

• Khối lượng thể tích:

$$\rho_{TlI} = \frac{Z.M_{TlI}}{a_{TlI}^3.N_A} = \frac{1.[204+127].10^{-3}}{(420.10^{-12})^3.6,02.10^{23}}$$

$$= 7,42.10^3 kg.m^{-3}$$

4 Bán kính của "một nguyên tử"

Khái niệm bán kính của một nguyên tử hay của một ion được gặp nhiều lần trong giáo trình hóa học. Ta định nghĩa chính xác những đại lượng đó.

■ **Bán kính nguyên tử, R_a**

Đó là bán kính riêng của nguyên tố xác định trong mô hình nguyên tử dạng hiđro. Vì vậy nó là bán kính *ρ của các AO hóa trị*; nó được tính theo cách gần đúng Slater (*xem chương* 2, §5.3)

Ngược lại với mọi bán kính khác, bán kính của các AO hóa trị là đại lượng không đo được vì không thể biết vị trí chính xác các electron quay quanh hạt nhân.

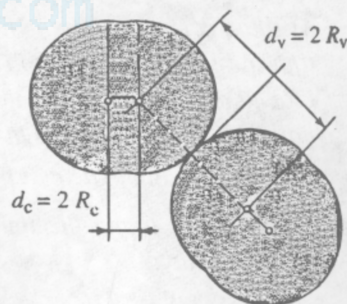
■ **Bán kính Van der Waals, R_v**

Đó là bán kính của nguyên tố *E* tham gia kiểu tương tác giữa các phân tử.

Ta coi nó bằng nửa khoảng cách d_v (*hình* 24) mà hai nhân của hai nguyên tử như nhau thuộc hai phân tử khác nhau có thể lại gần nhau. (khí quý ở trạng thái rắn, phân tử hai nguyên tử đồng nhân như nhau tiếp xúc nhau do va chạm).

■ **Bán kính cộng hóa trị, R_c**

Đó là bán kính biểu kiến của nguyên tử *E* tham gia trong liên kết cộng hóa trị. Nó luôn luôn nhỏ hơn R_v và biểu thị nửa khoảng cách d_c (*hình* 24) giữa hai nhân hai nguyên tử như nhau mà các đám mây electron xen phủ nhau.



H.24. *Khoảng cách Van der Waals d_v và khoảng cách cộng hóa trị d_c của một phân tử hai nguyên tử.*

Theo định nghĩa, bán kính R_c bằng nửa khoảng cách cân bằng giữa hai nguyên tử liên kết nhau bằng một liên kết đơn cộng hóa trị: với các nhân cách nhau 74 pm trong phân tử đihiđro, bán kính cộng hóa trị của hiđro là 37 pm.

Có thể xác định gần đúng khi chấp nhận rằng khoảng cách trung gian d_{AB} giữa hai nguyên tử *A* và *B* tương ứng với tổng hai bán kính cộng hóa trị.

■ Bán kính kim loại, R_m

Ngược với hai loại trên, khái niệm này chỉ có nghĩa đối với trạng thái rắn. Theo định nghĩa, bán kính R_m bằng nửa khoảng cách cân bằng giữa các hạt nhân của hai láng giềng gần nhất của một tinh thể kim loại.

■ Bán kính ion, R_i

Đó là bán kính biểu kiến của nguyên tử E bị một biến đổi vỏ electron.

Mặc dù liên kết ion thuần khiết là không thể có về phương diện vật lý (hệ thức Pauling, *chương* 5, §3.3) việc xác định bán kính ion có thể thực hiện được trong một vài trường hợp thuận lợi, ví dụ với NaCl, dựa vào những đường cong đẳng mật độ electron.

Một cách chung nhất, ta đồng nhất khoảng cách d_{CA} giữa các nhân hai ion C^{p+} và A^{q-} với tổng hai bán kính ion sao cho nếu đã biết một thì suy ra đại lượng còn lại. Phương pháp này cần một quy ước: bán kính ion oxi O^{2-} được quy định là 140 pm. Tính cộng được của bán kính ion tuy nhiên chỉ là gần đúng, vì các đại lượng này nhậy với môi trường.

Cũng như bán kính nguyên tử R_a, bán kính ion R_i rất nhậy với các thông số khác nhau.

• **R_i tăng (như R_a) theo số lượng tử chính n** là số chịu trách nhiệm chính về kích thước mây electron:

nguyên tố kiềm M	Li	Na	K	Rb	Cs
R_i (pm) của ion M^+	68	97	133	147	169

• **R_i giảm (như R_a) khi điện tích hạt nhân tăng**, biến thiên bán kính ion của các ion đẳng electron với neon giải thích tại sao các anion, rất lớn hơn các cation, lại rất dễ bị phân cực.

ion	C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^-	Ne	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}
R_i(pm)	260	171	140	136	131(*)	97	66	51	42

(*) Giá trị ở đây là giá trị R của neon.

• **R_i giảm khi số oxy hóa của nguyên tố tăng**, biến thiên như vậy không có với R_a. Biến thiên nổi bật nhất là với hiđro vì bán kính ion hiđro là bán kính của proton.

Số oxi hóa	-I	O	+I
R_i (pm)	154	37(**)	$\sim 10^{-3}$

(**) Giá trị ở đây là giá trị R của hiđro.

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ CÁC ĐỊNH NGHĨA VÀ TÍNH CHẤT

- **Họ tinh thể:** Tập hợp những chất rắn có cùng một cấu trúc tinh thể và thể hiện các tính chất hóa - lý rất giống nhau.

- **Độ compac:** Số đo tỷ lệ thực chiếm không gian ($0 < C < 1$).

- **Số phối trí:** Số các láng giềng thứ nhất V của một nguyên tử A_i đã cho.

- **Lỗ tinh thể học:** Phần không gian bị chiếm của mạng tinh thể tạo ra từ các quả cầu bán kính R.

- **Lỗ xen kẽ:** Tâm một đa diện phối trí, đều hay không đều, mà các đỉnh là những tâm của các láng giềng đầu tiên của mạng tinh thể (vốn là các lỗ tinh thể).

- **Lớp compac:** Kết hợp xếp chặt các quả cầu như nhau tiếp xúc trong một mặt phẳng.

- **Tập hợp compac:** Mạng tạo bằng cách xếp chồng compac các lớp compac có hai kiểu có cùng số phối trí [12] và cùng độ compac $C = 0,74$ là:

  - Tập hợp kiểu sáu phương compac H theo thứ tự ...*AB*... mà các thông số ô mạng cơ bản hoặc liên hệ theo hệ thức $c_h/a_h \approx 1,633$;

  - Tập hợp compac kiểu lập phương tâm mặt F theo thứ tự ...*ABC*...

■ LỖ TINH THỂ HỌC

Điều kiện chiếm một lỗ tạo bởi những thực thể bán kính R tùy theo loại được đưa vào, có bán kính r, là trung hòa hoặc mang điện:

kiểu lỗ tạo bởi các nguyên tử R	*số phối trí của chất đưa vào*	*loại trung hòa bán kính r(*)*	*loại mang điện bán kính r(**)*
lập phương C	[8]	$r/R \le \sqrt{3}-1$	$\sqrt{3}-1 \le r/R \le 1$
bát diện O	[6]	$r/R \le \sqrt{2}-1$	$\sqrt{2}-1 \le r/R \le \sqrt{3}-1$
tứ diện T	[4]	$r/R \le \sqrt{3/2}-1$	$\sqrt{3/2}-1 \le r/R \le \sqrt{2}-1$

(*) Giả thiết các quả cầu bán kính R tiếp xúc nhau.

(**) Giả thiết có tiếp xúc giữa các cation C^{p+} và anion A^{q-}.

■ CẤU TRÚC CÁC ĐƠN CHẤT

So sánh các đặc tính của các mạng kim loại khác nhau:

Mạng	F	H	I
Hợp chất kiểu	đồng	magie	natri
Ô mạng cơ bản	cfc	hc	cc
Sơ đồ ô mạng cơ bản	hình 9	hình 12b	hình 13c
Số mắt Z	4	2	2
Số phối trí E / E	[12]	[12]	[8]
Độ compac C	0,74	0,74	0,68
Số lỗ C (N_C)	-	-	-
Số lỗ O (N_O)	4	2	6 (O') (*)
Số lỗ T (N_T)	8	4	12 (T') (*)

(*) Các lỗ này là không đều.

■ CẤU TRÚC CÁC HỢP CHẤT ION C_xA_y ($R_C < R_A$).

Đặc tính các ô mạng cơ bản khác nhau:

Kiểu cấu trúc	CsCl	NaCl	ZnS	CaF_2
Sơ đồ ô mạng cơ bản	hình 20	hình 21a	hình 22	hình 23a
Anion A^{q-}	mạng P	mạng F	mạng F	mạng P
Cation C^{p+}	Lỗ C	lỗ O	1 / 2 lỗ T	1 / 2 lỗ C
Số anion A^{q-}	1	4	4	8
Số cation C^{p+}	1	4	4	4
Số phối trí A^{q-}/A^{q-}	[6]	[12]	[12]	[6]
Số phối trí C^{p+}/C^{p+}	[6]	[12]	[12]	[12]
Số phối trí C^{p+}/A^{q-}	[8]	[6]	[4]	[8]
Số phối trí A^{q-}/C^{p+}	[8]	[6]	[4]	[4]

Bài tập

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Thông số ô mạng và bán kính nguyên tử

Khối lượng thể tích của nhôm, kim loại kết tinh theo hệ lập phương tâm mặt là:

$$\rho = 2{,}70.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

1) Xác định thông số a_c của ô mạng nhôm.

2) Từ đó suy ra giá trị bán kính nguyên tử.

2 Thông số ô mạng và khối lượng thể tích

Coban, bán kính nguyên tử 125 pm, kết tinh theo hệ sáu phương compac.

1) Xác định các thông số a_h và c_h của ô mạng.

2) Kiểm tra lại nếu khối lượng thể tích thực nghiệm là $\rho = 8{,}90 \text{ g.cm}^{-3}$ phù hợp với các cơ sở tính toán.

3 Bán kính nguyên tử và khối lượng thể tích

Thori kết tinh theo cấu trúc lập phương tâm khối, thông số ô mạng là $a = 411$ pm.

1) Xác định bán kính nguyên tử của thori.

2) Xác định khối lượng thể tích.

4 Nhận dạng cấu trúc

Nhận dạng nguyên tố bán kính nguyên tử $R = 136$ pm mà có đơn chất kết tinh theo cấu trúc lập phương tâm mặt, tỷ khối $d = 22{,}4$.

5 Bán kính nguyên tử và khối lượng thể tích

Khối lượng thể tích của gađolini, kết tinh theo mạng kiểu H, là $\rho = 7{,}89.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

1) Tính các thông số a_h và c_h của ô mạng tinh thể của nó.

2) Xác định độ compac và số phối trí của gađolini ở cấu trúc này.

6 Độ compac và số phối trí lập phương

Vanađi kết tinh theo cấu trúc lập phương. Tỷ khối của nó bằng 5,96, bán kính nguyên tử là 133 pm.

1) Xác định kiểu tập hợp cho phép mô tả mạng của nó.

2) Tính độ compac và số phối trí của vanađi trong cấu trúc này.

7 Cấu trúc của germani

Germani kết tinh theo hệ kiểu kim cương với thông số $a = 566$ pm.

1) Mô tả cấu trúc của germani. Suy ra số phối trí của một nguyên tử.

2) Tính bán kính nguyên tử nguyên tố này.

3) Xác định độ compac của ô mạng.

4) Tính khối lượng thể tích.

8 Kiến thức về mạng F

Khối lượng thể tích của rhodi kết tinh là:

$$\rho = 12{,}4.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Mạng tinh thể của nó là kiểu F, có thông số $a = 380$ pm.

1) Suy ra giá trị gần đúng của hằng Avogadro.

2) Tính kích thước cực đại r mà một nguyên tử phải có để chiếm lỗ bát diện O mà không làm biến dạng mạng.

3) Xác định độ compac của tập hợp F khi chiếm tất cả các lỗ O bằng các hạt cầu bán kính r.

4) Biểu thị các mắt lỗ xen kẽ O trong mặt phẳng xOy, trong mặt phẳng chứa hai cạnh đối và trong mặt phẳng chứa các nút (1, 0, 0), (0, 1, 0) và (0, 0, 1).

9* Cấu trúc cacbon

Cacbon thể hiện tính chất tinh thể học rất khác nhau tùy theo bản chất các dạng tồn tại của nó.

1) Kim cương đặc trưng bằng ô mạng lập phương với thông số $a = 357$ pm (*hình* 14). Tính bán kính cộng hóa trị của cacbon.

2) Graphit có cấu trúc sáu phương, đặc trưng bằng tỷ số $c / a = 2{,}72$ (*xem hình* 15)

a) Xác định các thông số mạng của nó nếu bán kính cộng hóa trị của cacbon không đổi.

b) Tính giá trị thực của bán kính cacbon trong graphit, biết thông số a thực tế là 246 pm. Bình luận về biến đổi của nó.

c) Xác định số mắt và độ compac của graphit.

10 Clorua amoni

Dưới 184°C clorua amoni NH_4Cl kết tinh theo cấu trúc kiểu CsCl, thông số $a = 387$ pm.

1) Tính khối lượng thể tích của chất này.

2) Xác định bán kính ion của NH_4^+, giả thiết là có dạng cầu, biết rằng ion Cl^- có số phối trí là 8 và bán kính $R = 187$ pm.

3) Suy ra độ compac của clorua amoni.

11 Oxit dạng ion

Các oxit magie và coban (MgO và CoO) có cấu trúc tinh thể ion, ô mạng có đối xứng lập phương.

1) Xác định và mô tả tóm tắt kiểu cấu trúc của chúng biết rằng số phối trí của các ion Mg^{2+} và Co^{2+} đều bằng 6.

2) Thông số ô mạng của oxit magie là $a_1 = 420$ pm.

Tính giá trị gần đúng của bán kính ion oxit O^{2-}, biết bán kính ion Mg^{2+} xấp xỉ 70 pm. Suy ra mạng anion là compac hay không.

3) Dự đoán giá trị gần đúng của thông số a_2 của ô mạng tinh thể oxit coban biết bán kính ion Co^{2+} là 78 pm.

12 Cấu trúc fluorin

Một florua công thức M_xF_y có tỷ khối 4,89 kết tinh theo kiểu fluorin và thông số 620 pm.

1) Xác định số mắt M_xF_y của ô mạng.

2) Tính khối lượng mol của hợp chất này. Nhận dạng cation M^{p+}.

3) Xác định bán kính ion của ion M^{p+}, biết rằng bán kính ion F^- là 136 pm.

13 Thù hình của halogenua

Bromua amoni NH_4Br có thể kết tinh ở hai dạng thù hình α và β; dạng α ở nhiệt độ thấp đặc trưng bằng cấu trúc lập phương kiểu CsCl, dạng β ở nhiệt độ cao cấu trúc kiểu NaCl và thông số $a = 690$ pm.

1) Tính bán kính ion Br^- trong dạng β khi cho rằng ion NH_4^+ có dạng cầu $R = 150$ pm.

2) Giả thiết bán kính không đổi theo số phối trí, tìm giá trị gần đúng của thông số tinh thể của bromua amoni α.

3) Tính giá trị chính xác của thông số này, khối lượng thể tích của α-NH_4Br là $2{,}43.10^3$ kg.m^{-3}.

14 Tương tự cấu trúc

Cacborundum SiC kết tinh theo cấu trúc kiểu sphalerit thông số $a = 434$ pm.

1) Mô tả cấu trúc của cacborundum. Suy ra số phối trí tương đối của các nguyên tử khác nhau.

2) Tính bán kính nguyên tử silic, biết rằng nguyên tử cacbon có giá trị như ở kim cương (*xem bài tập* 9).

3) Xác định độ compac của ô mạng.

4) Tính khối lượng thể tích của nó.

15 Quan hệ công thức hóa học - cấu trúc tinh thể

Một hợp chất ion C_xA_y kết tinh theo cấu trúc lập phương. Nó được tạo từ các cation C^{p+} và anion A^{q-} với các bán kính tương ứng là 100 và 135 pm.

1) Trong số những kiểu cấu trúc mô tả trong giáo trình, hợp chất này có thể có (những) cấu trúc nào?

2) Xác định giá trị của các thông số ô mạng tương ứng.

3) Hợp chất này có khối lượng mol là 172 g.mol^{-1} và khối lượng thể tích 7,13 kg.m^{-3}. Xác định cấu trúc thực của hợp chất này.

4) Thiết lập liên hệ giữa các điện tích p và q. Suy ra bản chất của hợp chất C_xA_y nếu nguyên tố A là oxi.

VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC

16 Dạng thù hình của kim loại chuyển tiếp

Titan và zirconi là các kim loại ở cột 4 của bảng tuần hoàn. Chúng tồn tại ở trạng thái rắn dưới hai dạng thù hình khác nhau α và β. Dưới áp suất $p_0 = 1{,}0$ bar, dạng α kiểu sáu phương compac bền đối với cả hai kim loại ở nhiệt độ môi trường. Ở nhiệt độ $T_t = 1150$ K chúng biến đổi thuận nghịch sang dạng β với kiểu lập phương tâm khối.

1) Ở nhiệt độ môi trường, các dữ liệu tinh thể học của zirconi là $a = 323$ pm và $c = 515$ pm.

a) Phê phán tính compac của dạng α.

b) Xác định khoảng cách giữa hai nguyên tử zirconi gần nhất tuỳ theo nó ở cùng một lớp hay không. Suy ra số phối trí thực của zirconi trong cấu trúc này.

c) Tính bán kính R' của quả cầu tạo ra tập hợp H lý tưởng cùng thể tích đơn vị như mạng zirconi.

2) Các thông số a của hai dạng thù hình của titan là 295 pm (dạng α) và 322 pm (dạng β).

a) Giải thích biến thiên bán kính kim loại của titan khi chuyển từ dạng α sang β.

b) Tính độ compac và khối lượng thể tích của hai dạng titan.

(Theo ENSI, Ban hóa học, Ban P, 1988 và trường Bách khoa, Ban P', 1988)

17 Hợp kim

Đồng và europi đều kết tinh theo ô mạng lập phương. Ở trạng thái rắn, các kim loại này có thể cho một hợp kim công thức CuEu cũng có đối xứng lập phương.

1) Tính các bán kính nguyên tử của đồng và europi.

2) Xác định kiểu cấu trúc ion của hợp kim CuEu.

3) Tính khoảng cách Cu – Eu. Bình luận giá trị này theo các kết quả ở câu hỏi 1.

	Cu	Eu	CuEu
$10^{-3}\rho(\text{kg.m}^{-3})$	8,92	5,26	8,59
a (pm)	362	458	348

18** Sắt và thép

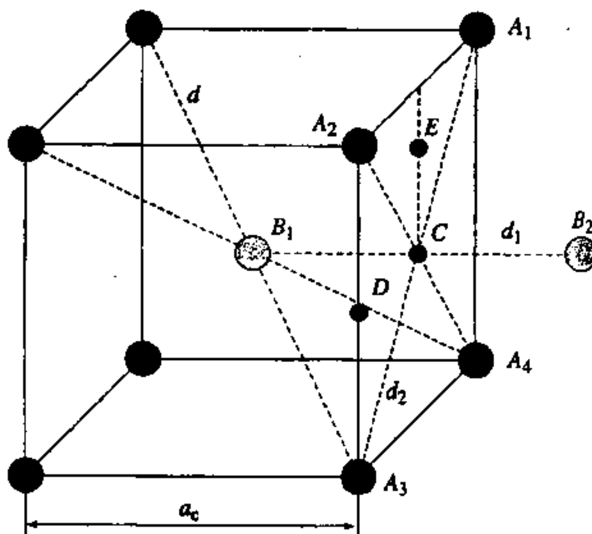
Cho đến tận 910°C, sắt (bán kính nguyên tử $R = 125$ pm) kết tinh theo mạng lập phương tâm khối và có tên là dạng α.

1) Viết cấu trúc của Fe $-\alpha$ và xác định độ compac C và số phối trí của nó.

2) Tính thông số a và khối lượng thể tích ρ.

3) Do vị trí các nguyên tử tạo thành ô mạng, các lỗ tinh thể xen kẽ xuất hiện ở trên các mặt và các cạnh (các điểm C, D và E) của hình lập phương tạo thành ô mạng cơ bản (*xem hình sau*).

Chứng minh rằng đó là các lỗ bị biến dạng O' kiểu bát diện và T' kiểu tứ diện. Đếm số đó.



Các vị trí nguyên tử và lỗ tinh thể học trong Fe – α.

4) Ferit là một loại thép tương ứng với dung dịch rắn có công thức FeC_x, thu được do các nguyên tử cacbon chiếm một phần các lỗ bát diện của mạng.

a) Xác định công thức lý thuyết của hợp chất X có mọi lỗ bát diện đều bị chiếm.

b) Tính bán kính lý thuyết của nguyên tử cacbon trong thép này với giả thiết rằng các thông số và sự tiếp xúc của các nguyên tử Fe và C là không đổi. Suy ra độ compac lý thuyết của X.

c) Bán kính nguyên tử của cacbon trong thực tế là $r' = 77$ pm. Xác định thành phần Y, giới hạn của dung dịch rắn FeC_x, khi chấp nhận rằng độ compac của nó chính là độ compac được tính cho X và coi mạng không bị biến dạng.

19** Tính trữ hiđro

Đihiđro là một nhiên liệu hảo hạng dùng cho tên lửa vũ trụ. Thường tích trữ nó dưới dạng nguyên tử trong nhiều vật liệu khác nhau (kim loại, hợp kim).

1) Bằng tác dụng trực tiếp của hiđro, zirconi tạo ra ZrH_x, trong đó kim loại chiếm mọi nút mạng lập phương tâm mặt.

a) Tính theo bán kính $R = 160$ pm của zircini, các bán kính ro và rt của quả cầu cực đại có thể thâm nhập vào các lỗ bát diện O và tứ diện T của mạng mà không làm biến dạng.

b) Bán kính gán cho nguyên tử hiđro là $r = 37$ pm. Suy ra kiểu lỗ tương thích với sự lấp đầy.

c) Trong thực tế, các nguyên tử hiđro nằm trong mọi lỗ kiểu khác, hãy lập công thức nguyên của hiđrua và nêu một ví dụ về tinh thể ion đẳng cấu trúc.

2) Hợp kim của titan và sắt thành phần TiFe là hợp chất mà các nguyên tử titan chiếm các lỗ của mạng lập phương đơn giản của sắt, thông số a = 298 pm.

a) Nêu ra hợp chất ion kiểu tương ứng cấu trúc này.

b) Trong hợp chất TiFe, các nguyên tử hiđro chiếm mọi lỗ tạo ra từ bốn nguyên tử titan và hai nguyên tử sắt (*xem hình ở bài tập* 18).

Xác định hình học của một lỗ như vậy. Xác định công thức của hiđrua thu được khi bão hòa các lỗ này.

3) Khả năng trữ hiđro của một vật liệu M_i biểu thị bằng dung lượng thể tích hấp phụ C_{va} (M_i) được định nghĩa là tỷ số khối lượng hiđro bị hấp phụ trên thể tích đơn vị của vật liệu nguyên chất.

a) Biểu thị $C_{va}(M_i)$ theo thể tích V_i của ô mạng và theo lượng hiđro n_i bị hấp phụ.

b) So sánh dung lượng thể tích hấp phụ lý thuyết của hai vật liệu xét ở mục 1 và 2.

c) Tính khối lượng cực tiểu của vật liệu rắn cần để tạo ra cùng lượng hiđro mà bình chứa đựng 700 kg khí hoá lỏng. Kết luận.

(*Theo trường Bách khoa, Ban vật lý* 1993)

20* Hiện tượng hướng hình của các hợp chất ion

Khái niệm hướng hình biểu thị hiện tượng cho phép thiết lập sự tương tự giữa các thông số tinh thể của các hợp chất khác nhau. Bản chất của đa diện phối trí cation thu được dựa trên cơ sở thuần túy hình học. Các giá trị số cần để giải quyết các câu hỏi **2)** và **3)** xem ở các bảng trong giáo trình (*xem* §4: *Bán kính nguyên tử, hay trong bài tập* 21).

1) Lập bảng về tỷ số giới hạn các bán kính quả cầu *A* và *B* cho các số phối trí sau: 4 (Kiểu ZnS), 6 (kiểu NaCl), 8 (kiểu CsCl).

2) Xác định biến thiên bản chất đa diện cation trong dãy các bromua kiềm, $R(Br^-)$ = 195 pm.

3) Cách tiếp cận này cũng áp dụng được khi một ion M^{n+} kết hợp với ion oxit O^{2-}.

a) Dự đoán kiểu lỗ bị chiếm bởi một ion M^{n+} đẳng electron với neon trong các oxit M_2O_n.

b) Đưa ra cách giải thích về việc các ion Na^+ chiếm các lỗ T trong oxit Na_2O.

21* Cấu trúc antifluorin

Tiền tố anti được dùng trong hoá học tinh thể biểu thị các cấu trúc S' suy ra từ kiểu cấu trúc S mà trong đó các vị trí của các anion trong S đã bị thay thế bằng các cation trong S' và ngược lại. Các oxit kiềm M_xO_y (M = Li, Na, K, Rb) đều kết tinh theo cấu trúc lập phương kiểu anti-fluorin với các tham số tương ứng là 463, 556, 645 và 676 pm.

1) Từ những đặc trưng của fluorin, suy ra số phối trí của mỗi nguyên tố đối với nguyên tố khác.

2) Chứng minh rằng cấu trúc anti-fluorin tương ứng với sự xếp chồng kiểu lập phương tâm mặt của ion oxit O^{2-}. Xác định kiểu và tỷ lệ lấp đầy các lỗ bằng các cation kiềm M^+.

3) Chỉ rõ giá trị các thông số đủ để rút ra kết luận về sự xếp chồng compac các anion đối với bốn loại oxit trên.

4) Tính bán kính ion oxit trong mỗi cấu trúc khi biết bán kính các cation kiềm (Li^+ = 68; Na^+ = 97; K^+ = 133; Rb^+ = 147 pm).

5) Suy ra có tính compac hay không khi xếp chồng các ion O^{2-} trong các oxit này.

7 ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT VÀO HÓA HỌC

MỤC TIÊU

■ Biết mô tả sự tiến triển của một hệ đóng có phản ứng hóa học : tiến độ phản ứng; cân đối chất.

■ Biết mô tả những trao đổi năng lượng của một hệ đóng có phản ứng hóa học.

■ Biết định nghĩa trạng thái chuẩn của một chất nguyên chất và đại lượng mol chuẩn.

■ Biết định nghĩa entanpi chuẩn và nội năng chuẩn của phản ứng; biết ảnh hưởng của nhiệt độ lên những đại lượng này.

■ Biết định nghĩa và sử dụng những đại lượng entanpi chuẩn của sự tạo thành một chất, sự ion hóa, sự gắn kết electron và sự chuyển trạng thái.

■ Biết cân đối năng lượng các hệ hóa học.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

■ Nhiệt phản ứng và nhiệt chuyển trạng thái (*chương trình trung học*).

■ Vật lý:

- Phương trình trạng thái khí lý tưởng;
- Nguyên lý thứ nhất nhiệt động học: nội năng *U* và entanpi *H*;
- Các đại lượng khuếch độ và cường độ.

■ Công cụ toán học: đạo hàm của hàm nhiều biến.

Mở đầu

Nhiệt động học là khoa học về **những năng lượng bị che khuất** *(énergies cachées): động năng của các phân tử của một chất khí hay chất lỏng bất động về mặt vĩ mô không thể biểu thị được qua những thông số cơ học vĩ mô của hệ.*

Tính bị che khuất của thứ năng lượng này có nguồn gốc đơn giản: mọi quan sát và đo lường của chúng ta đều có tính vĩ mô, nghĩa là luôn luôn liên quan đến một số rất lớn phân tử (cỡ 10^{20} !) ; vì vậy chúng không cho phép ta xác định được những đặc tính (tốc độ, vị trí) của mỗi phân tử.

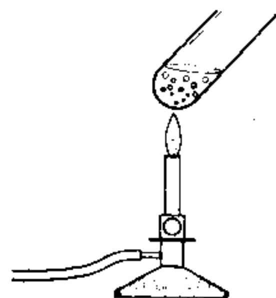
Năng lượng liên kết electron với nguyên tử hay giữa các nguyên tử trong phân tử đều có nguồn gốc điện từ, nhưng độ lớn rất nhỏ của điện tích (10^{-19}C) và khoảng cách (10^{-10}m) làm cho những năng lượng này trở thành bị che khuất.

Năng lượng liên kết các nguyên tử và phân tử cũng như năng lượng tương tác giữa các phân tử chỉ có thể nghiên cứu được trong khuôn khổ của Nhiệt động học.

Trong chương này ta sẽ nghiên cứu cách phân tích những biểu hiện năng lượng của các phản ứng hóa học.

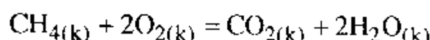
1 Sử dụng nguyên lý thứ nhất

1.1. Trao đổi năng lượng ở một hệ có phản ứng hóa học



H.1. *Năng lượng giải phóng ra khi đốt cháy metan làm tăng nhiệt độ sản phẩm cháy và không khí xung quanh cũng như ống nghiệm và lượng chứa trong đó.*

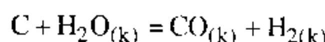
■ Ngọn lửa đèn Bunsen là nơi xảy ra phản ứng sau:



$$CH_{4(k)} + 2O_{2(k)} = CO_{2(k)} + 2H_2O_{(k)}$$

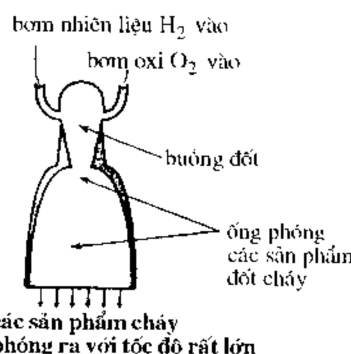
Phản ứng này giải phóng ra năng lượng mà một phần bị sản phẩm phản ứng hấp thụ và phần còn lại cung cấp cho môi trường (không khí, ống nghiệm...) làm nhiệt độ tăng lên (*hình* 1).

■ *Khí than ướt* là hỗn hợp đẳng mol của cacbon monoxit và đihiđro thu được khi hơi nước đi qua lớp than cốc (than dùng trong công nghiệp) nóng đỏ:



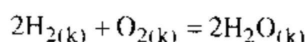
$$C + H_2O_{(k)} = CO_{(k)} + H_{2(k)}$$

■ Phản ứng này cần được cung cấp liên tục nhiệt năng. Các chất phản ứng nhận năng lượng đó và dùng cho biến đổi hóa học.



H.2. *Nguyên lí đẩy trong không gian. Phản ứng giữa nhiên liệu và chất cháy dưới áp suất tạo ra các khí có áp suất và nhiệt độ rất cao ; Khi dãn trong tuye chuyên dụng, hỗn hợp khí này có một động năng vĩ mô. Chính dựa vào sự đẩy khí tốc độ lớn mà có nguyên lý đẩy trong không gian.*

■ Năng lượng giải phóng ra ở phản ứng hóa học không nhất thiết phải là nhiệt năng. Phản ứng sau:



$$2H_{2(k)} + O_{2(k)} = 2H_2O_{(k)}$$

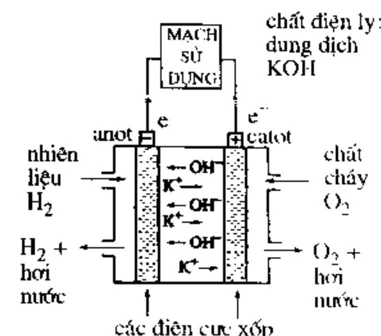
giải phóng ra năng lượng:

• chủ yếu dưới dạng nhiệt ở đèn xì;

• dưới dạng nhiệt mà một phần chuyển thành động năng vĩ mô trong tuye của động cơ tên lửa Ariane (*hình* 2);

• dưới dạng nhiệt và cả dạng điện trong pin nhiên liệu (*hình* 3) dùng trên những con tàu vũ trụ.

Những biểu hiện năng lượng kèm theo sự tiến triển của phản ứng hóa học tất nhiên phụ thuộc vào hệ hóa học mà ta nghiên cứu (bản chất phản ứng, tỉ lệ các chất phản ứng) mà còn vào môi trường xung quanh, đặc biệt là vào tính thấm của thành bình phản ứng.



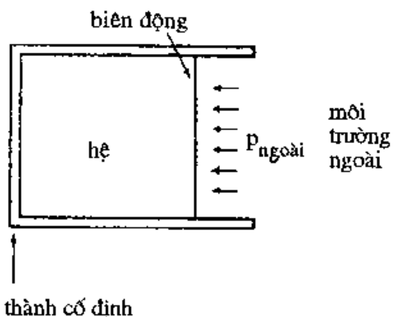
H.3. *Sơ đồ nguyên tắc của một pin nhiên liệu* H_2/O_2.

1.2. Nguyên lý thứ nhất của Nhiệt động học

Việc nghiên cứu nội năng U cho phép lập được bảng cân đối năng lượng của một hệ phức tạp, theo nguyên lý cơ bản về bảo toàn năng lượng:

Năng lượng tổng cộng của hệ cô lập thì bảo toàn.

1.2.1. Phát biểu Nguyên lý thứ nhất



H.4. *Áp suất ngoài là đồng nhất nếu nó có chỉ một giá trị ở mọi điểm ở biên động của hệ.*

• Đối với mọi hệ vĩ mô ta đều có thể định nghĩa một hàm trạng thái khuếch độ đồng nhất với một dạng năng lượng gọi là *nội năng* và ký hiệu là U.

• U có thể biến đổi do sự trao đổi chất và năng lượng với môi trường bên ngoài hoặc do các quá trình xảy ra trong hệ.

• *Trường hợp đặc biệt*

Giả sử có một hệ ($\mathscr{S}$), bất động trong hệ quy chiếu nghiên cứu, thực hiện một biến đổi giữa hai trạng thái 1 và 2; gọi $W_{1\to2}$ và $Q_{1\to2}$ là công và lượng nhiệt trao đổi giữa ($\mathscr{S}$) và môi trường bên ngoài trong quá trình chuyển hóa trên; biến thiên nội năng tương ứng, $\Delta U_{1\to2}$, thỏa mãn biểu thức sau:

$$\Delta U_{1\to2} = U_2 - U_1 = W_{1\to2} + Q_{1\to2} \qquad \text{(VII.1)}$$

Trong biểu thức này, $W_{1\to2}$ biểu thị công vĩ mô tổng cộng trao đổi giữa hệ và môi trường: công thể tích, công điện...

1.2.2. Trường hợp chỉ có công thể tích

Giả thiết rằng áp suất ngoài là như nhau trên toàn bề mặt biên động (*hình* 4) của hệ:

$$W_{1->2} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ng}.dV$$

Có hai trường hợp riêng thường gặp:

■ **Biến đổi đẳng tích (ở thể tích không đổi)**

$W_{1->2} = 0$; từ (**VII.1**) suy ra:

$$\Delta U_{1->2} = Q_{1->2}$$

Trong quá trình biến đổi đẳng tích mà công chỉ là công thể tích thì lượng nhiệt $Q_{v1\to2}$ truyền giữa môi trường với một hệ đóng, bất động trong quy chiếu nghiên cứu, bằng biến thiên nội năng của hệ:

$$\Delta U_{1\to2} = Q_{v1\to2} \qquad \text{(VII.2)}$$

■ **Biến đổi đơn áp giữa hai trạng thái cân bằng cơ**

Với hệ chỉ có công thể tích, biểu thức (**VII.3**) có dạng:

$$\Delta H_{1\to2} = H_2 - H_1 = Q_{1\to2}$$

Trong quá trình biến đổi đơn áp giữa hai trạng thái cân bằng cơ mà chỉ có công thể tích thì lượng nhiệt mà một hệ đóng, bất động trong quy chiếu nghiên cứu, trao đổi với môi trường bằng biến thiên entanpi của hệ.

$$\Delta H_{1->2} = Q_{p1->2} \qquad \text{(VII.4)}$$

Trong phần tiếp theo ta sẽ chỉ xét sự truyền nhiệt hoặc truyền công thể tích giữa hệ và môi trường.

Nhắc lại giáo trình vật lý về biến đổi đơn áp:

Biến đổi đơn áp (dưới áp suất ngoài không đổi) giữa hai trạng thái cân bằng cơ của một hệ đóng ; bất động trong quy chiếu nghiên cứu:

$$\Delta U_{1\to2} = U_2 - U_1 = W_{1\to2} + Q_{1\to2}$$

Với biến đổi đơn áp thì:

$$W_{1->2} = \int_{V_1}^{V_2} -p_{ng}.dV + W^*_{1->2}$$

$$= -p_{ng}.(V_2 - V_1) + W^*_{1->2}$$

trong đó $W^*_{1\to2}$ *là công phi thể tích.*

Vậy:

$$U_2 - U_1 = -p_{ng}.(V_2 - V_1)$$

$$+ W^*_{1\to2} + Q_{1\to2}$$

$$= -p_2.V_2 + p_1.V_1 + W^*_{1\to2} + Q_{1\to2}$$

Hoặc:

$$(U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

$$= Q_{1->2} + W^*_{1->2}$$

Sử dụng hàm entanpi :

$$H = U + pV:$$

$$\Delta H_{1\to2} = H_2 - H_1$$

$$= Q_{1\to2} + W^*_{1\to2} \qquad \text{(VII.3)}$$

2 Nội năng và entanpi của hỗn hợp đóng có phản ứng hóa học

2.1. Các tính chất của chất nguyên chất

Trước khi xét các hỗn hợp, ta nhắc lại một số tính chất của chất nguyên chất:

■ **Khí thực được coi như khí lí tưởng tương ứng**

Nội năng mol U_m và entanpi mol H_m của khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

■ **Pha ngưng tụ: chất lỏng hặc tinh thể**

Nội năng mol U_m và entanpi mol H_m của chất ngưng tụ thực tế chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ vì thể tích mol V_m có thể bỏ qua và thực tế không phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất. Ta chấp nhận rằng, trong mọi trường hợp:

Nội năng mol U_m và entanpi mol H_m của chất nguyên chất thực tế chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = C_V(T) \text{ và } \left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T \approx 0 \text{ (VII.5)} \quad \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p = C_p(T) \text{ và } \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T \approx 0 \text{ (VII.6)}$$

$C_v(T)$ và $C_p(T)$ tương ứng là nhiệt dung mol đẳng tích và đẳng áp của chất nguyên chất đó.

Chú thích: Những sự gần đúng ở trên là chấp nhận được khi áp suất không quá lớn. Chúng không dùng được ví dụ trong ngành Địa hóa học, vì áp suất khi đó lên đến hàng nghìn bar.

Trong những điều kiện trên, biến thiên nội năng và entanpi mol của chất nguyên chất giữa hai trạng thái (1) và (2) đặc trưng tương ứng bởi các đại lượng (p_1, V_1, T_1) và (p_2, V_2, T_2), được tính theo các tích phân:

$$U_m(2) - U_m(1) = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T).\mathrm{d}T \quad \text{và} \quad H_m(2) - H_m(1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T).\mathrm{d}T$$

Ngược lại, không thể có được giá trị xác định về nội năng mol hoặc entanpi mol của chất nguyên chất.

2.2. Hỗn hợp

Một hỗn hợp được tạo nên từ nhiều chất nguyên chất, và mỗi chất đó được gọi là một hợp phần (hay thành phần) của hỗn hợp. Để mô tả hệ chính xác hơn cần phải chỉ ra trạng thái vật lý của các hợp phần:

***Hợp phần hóa lý* của một hệ là một chất hóa học ở một trạng thái vật lý xác định.**

2.2.1. Hỗn hợp khí lý tưởng

Nội năng của một hỗn hợp khí lý tưởng chiếm thể tích V ở nhiệt độ T là tổng nội năng của mỗi hợp phần ở nhiệt độ đó. Gọi $U_{i,m}$ là nội năng mol của hợp phần thứ i thì:

$$U(T, V, n_1, n_2, ..., n_i) = \sum_i n_i.U_{i,m}(T)$$

Cũng vậy, entanpi của một hỗn hợp khí lý tưởng ở nhiệt độ T dưới áp suất p là tổng những entanpi của mỗi hợp phần ở nhiệt độ đó:

Gọi $H_{i,m}$ là entanpi mol của hợp phần thứ i thì:

$$H(T, p, n_1, n_2, ..., n_i) = \sum_i n_i.H_{i,m}(T)$$

2.2.2. Hỗn hợp các chất ở trạng thái ngưng tụ

Những hỗn hợp dị thể xét trong năm học này là những hỗn hợp mà mỗi pha ngưng tụ của nó (lỏng, rắn) chỉ gồm một chất nguyên chất; trường hợp các dung dịch ta không xét. Và ta đã chấp nhận nội năng và entanpi của một chất nguyên chất ở trạng thái ngưng tụ thực tế chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, cho nên:

Với những hỗn hợp của khí (được coi là khí lý tưởng) và của pha ngưng tụ nguyên chất (thể tích được giả thiết là không đổi) thì:

$$U(T, V, n_1, n_2, ..., n_i) = \sum_i n_i.U_{i,m}(T) \qquad \text{(VII.7)}$$

$$H(T, p, n_1, n_2, ..., n_i) = \sum_i n_i.H_{i,m}(T) \qquad \text{(VII.8)}$$

2.3. Các trạng thái chuẩn

2.3.1. Các trạng thái chuẩn của một hợp phần

Các trạng thái chuẩn của một hợp phần hóa lý là những trạng thái đặc biệt được quy ước như sau:

• **Dù trạng thái vật lý của một hợp phần là thế nào thì các trạng thái chuẩn của nó đều tương ứng với một áp suất gọi là *áp suất chuẩn*, ký hiệu là p^0 và quy ước có giá trị là 100000 pascal.**

$$p^0 = 100000 \text{ Pa} = 1{,}00000 \text{ bar}$$

• **Ở mỗi nhiệt độ có tương ứng một trạng thái chuẩn riêng; vì vậy cần chỉ rõ nhiệt độ để xác định trạng thái chuẩn được xét.**

• **Trạng thái chuẩn ở nhiệt độ T của một hợp phần khí nguyên chất hay trong hỗn hợp là trạng thái của khí lý tưởng tương ứng, ở cùng nhiệt độ T và áp suất chuẩn p^0.**

• **Trạng thái chuẩn ở nhiệt độ T của một hợp phần ở trạng thái ngưng tụ (lỏng hoặc tinh thể), nguyên chất hay trong một hỗn hợp, là trạng thái của hợp phần này khi nguyên chất ở cùng trạng thái vật lý, cùng nhiệt độ T và áp suất chuẩn p^0.**

Khái niệm trạng thái chuẩn của một hợp phần ở nhiệt độ T không đòi hỏi trạng thái vật lý của nó phải là bền nhất ở nhiệt độ đó.

Ví dụ : ở 50^0C và 100 kPa, pha bền của nước là nước lỏng, nhưng ta có thể quy định trạng thái chuẩn ở nhiệt độ này ứng với ba pha khác nhau:

• Trạng thái chuẩn của nước (ở trạng thái) hơi là nước được coi như khí lý tưởng ở 50^0C và 100 kPa ; đó là một trạng thái giả định vì một thứ hơi như vậy sẽ tự hóa lỏng và chuyển thành một hỗn hợp nước lỏng và hơi nước.

• Trạng thái chuẩn của nước tinh thể là nước đá nguyên chất trong cùng điều kiện: đó là một trạng thái giả định vì một tinh thể như vậy tự hóa lỏng.

• Trạng thái chuẩn của nước lỏng là chất lỏng nguyên chất ở cùng điều kiện: đó là một trạng thái có thực.

2.3.2. Các trạng thái chuẩn quy chiếu (états standard de référence) của một nguyên tố hóa học

Đơn chất *là một chất nguyên chất tạo nên từ các nguyên tử của chỉ một loại nguyên tố hóa học.*

Các nguyên tố là những hợp phần tạo nên mọi chất hóa học. Một nguyên tố có thể tạo ra nhiều đơn chất khác nhau. Vì vậy còn cần phải chính xác hóa hơn nữa khái niệm trạng thái chuẩn: ta đưa thêm khái niệm **trạng thái chuẩn *quy chiếu* của một nguyên tố.**

Trường hợp tổng quát

Trạng thái chuẩn quy chiếu của một nguyên tố ở nhiệt độ *T* là trạng thái chuẩn của đơn chất bền nhất ở trạng thái vật lý bền nhất ở nhiệt độ đó.

Ví dụ : Xem trường hợp của thiếc Sn ở *hình* 5.

Nhiệt độ	Trạng thái chuẩn
0 K đến 291 K	Tinh thể thiếc Sn α (lập phương)
291 K đến 495 K	Tinh thể thiếc Sn β (bốn phương)
495 K đến 505 K	Tinh thể thiếc Sn γ (trực thoi)
505 K đến 2533 K	Thiếc lỏng
trên 2533 K	Trạng thái khí lý tưởng, nguyên chất, đơn nguyên tử

H.5. *Các trạng thái chuẩn của thiếc ở các nhiệt độ khác nhau.*

Các ngoại lệ:

Với những nguyên tố mà đơn chất của nó có nhiệt độ sôi, ở áp suất 1 bar, thấp hơn 25^0C thì trạng thái quy chiếu là trạng thái của khí lý tưởng với hai nguyên tử ở 1 bar, bất kể nhiệt độ là bao nhiêu (tức là từ 0 K). Đó là trường hợp của các nguyên tố hiđro, nitơ, oxi, flo và clo.

Với cacbon, trạng thái quy chiếu là graphít ở mọi nhiệt độ.

Trường hợp một nguyên tố có nhiều đơn chất bền ở trạng thái khí thì trạng thái quy chiếu là dạng mà phân tử ít nguyên tử nhất và tồn tại lượng lớn khi sôi ở 1 bar.

Ví dụ:

• Với oxi, trạng thái quy chiếu là đioxi O_2, không phải là trioxi O_3 hoặc monooxi O, vì các loại sau không bền so với O_2.

• Với natri ở trên nhiệt độ sôi, trạng thái quy chiếu là khí lý tưởng đơn nguyên tử Na, không phải là Na_2 vì số lượng ít.

• Với lưu huỳnh và photpho ở trên nhiệt độ sôi, trạng thái quy chiếu là khí lý tưởng hai nguyên tử, S_2 và P_2, trong khi ở trạng thái tinh thể thì các phân tử tương ứng là S_8 và P_4.

2.3.3. Nội năng chuẩn và entanpi chuẩn của một hệ

Nội năng chuẩn U^0 và entanpi chuẩn H^0 của một hệ là những giá trị nội năng và entanpi của hệ khi mà mỗi hợp phần của nó đều ở trạng thái chuẩn.

$$U^0 = \sum_i n_i.U^0_{i,m}(T) \qquad \text{và} \qquad H^0 = \sum_i n_i.H^0_{i,m}(T)$$

Với những hợp phần được xét trong năm học này, trạng thái chuẩn là trạng thái của chất nguyên chất ở áp suất p^0.

Với những sự gần đúng đã nêu ở trên (coi khí là khí lý tưởng, pha ngưng tụ là nguyên chất với thể tích không đổi), ta có thể coi như nhau U^0 và *U*, H^0 và *H*.

$$U(T,V,n_1,n_2,...,n_i) \approx U^0 = \sum_i n_i.U^0_{i,m}(T) \qquad \text{(VII.9)}$$

$$H(T,P,n_1,n_2,...,n_i) \approx H^0 = \sum_i n_i.H^0_{i,m}(T) \qquad \text{(VII.10)}$$

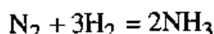
3 Nội năng và entanpi của một hệ đóng có phản ứng hóa học

3.1. Tiến độ của một phản ứng hóa học

3.1.1. Cân đối chất

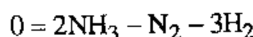
■ Các hệ số hợp thức đại số

• *Ví dụ:* Có phản ứng hóa học mà phương trình cân bằng có dạng sau:



$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

Ta có thể viết dưới dạng khác:



$$0 = 2NH_3 - N_2 - 3H_2$$

Hệ số hợp thức đại số của amoniac là +2 ; của đinitơ là -1 và của đihiđro là -3.

• *Khái quát hóa:*

Giả sử có một hệ, ở đó xảy ra duy nhất một phản ứng hóa học mà phương trình cân bằng viết ở dạng:

$$|\nu_1|.B_1 + |\nu_2|.B_2 + ... = \nu_i B_i + \nu_j B_j + ... \quad \text{hoặc là} \quad 0 = \sum_i (\nu_i B_i)$$

Trong hai biểu thức trên, ν_i là hợp hệ số hợp thức đại số (hoặc số hợp thức) của chất nguyên chất thứ *i* :

ν_i là dương nếu hợp phần B_i là sản phẩm phản ứng (produit);

ν_i là âm nếu hợp phần B_i là chất phản ứng (réactif).

■ Cân đối chất giữa hai thời điểm

Hình 6 là bảng cân đối chất giữa các thời điểm *t* và *t* + d*t*.

Nói chung, những biến thiên lượng chất nguyên chất khác nhau của một hệ có thể có hai lý do:

– những trao đổi với môi trường: đó là trường hợp hệ mở;

– các quá trình trong hệ, các phản ứng hóa học.

Nói chung:

$$dn_i = (dn_i)_{\text{trao đổi}} + (dn_i)_{\text{phản ứng}}$$

Khi xảy ra phản ứng thì các biến thiên $(dn_1)_{\text{phản ứng}}, ..., (dn_i)_{\text{phản ứng}}$, có liên quan với nhau.

hợp phần	B_1	B_2	B_i	B_j
lượng ở *t*	n_1	n_2	n_i	n_j
lượng ở *t* + d*t*	n_1 + dn_1	n_2 + dn_2	n_i + dn_i	n_j + dn_j

H.6. *Bảng cân đối các chất giữa các thời điểm t và t + dt.*

■ Quan hệ tỉ lệ

Phương trình hóa học cân bằng cho ta những quan hệ tỷ lệ giữa các biến thiên lượng chất của các chất đã tham gia trong phản ứng.

Ví dụ: Xét phương trình phản ứng cân bằng $2NH_3 - N_2 - 3H_2 = 0$ xảy ra trong một hệ đóng và các thành phần ban đầu đã biết (*xem hình* 7).

chất	N_2	H_2	NH_3
lượng ở *t*	n_1	n_2	n_3
lượng ở *t*+Δ*t*	n_1 + Δn_1	n_2 + Δn_2	n_3 + Δn_3

H.7. *Thành phần của hỗn hợp phản ứng.*

Giả sử Δt có giá trị sao cho $\Delta n_1 = -7$ mol; khi đó từ phương trình cân bằng ta tính được $\Delta n_2 = -21$ mol và $\Delta n_3 = +14$ mol.

Lập các tỷ số $\Delta n_i / \nu_i$:

$$\frac{\Delta n_1}{\nu_1} = \frac{-7}{-1} = 7\,; \qquad \frac{\Delta n_2}{\nu_2} = \frac{-21}{-3} = 7\,; \qquad \frac{\Delta n_3}{\nu_3} = \frac{+14}{+2} = 7$$

Các tỉ số $\Delta n_i / \nu_i$ có cùng một giá trị, không phụ thuộc vào hợp phần được xét.

3.1.2. Tiến độ phản ứng

Xét hỗn hợp các chất nguyên chất B_1, B_2, ...với các lượng chất tương ứng n_1, n_2, ... Giả sử hệ là đóng và xảy ra phản ứng hóa học theo phương trình cân bằng:

$$0 = \sum_i \nu_i . B_i$$

Phương trình cân bằng cho ta những quan hệ tỉ lệ giữa các biến thiên lượng chất của các hợp phần tham gia phản ứng. Giả sử Δn_i là biến thiên lượng chất của hợp phần B_i giữa các thời điểm t và $t + \Delta t$. Tỉ số $\Delta\xi = \dfrac{(\Delta n_i)_{\text{phản ứng}}}{\nu_i}$ không phụ thuộc vào hợp phần được xét. Nó đặc trưng cho sự tiến triển phản ứng trong hệ và được gọi *biến thiên tiến độ* của phản ứng giữa các thời điểm t và $t + \Delta t$.

Định nghĩa:

Biến thiên tiến độ ξ của phản ứng theo phương trình $0 = \sum_i (\nu_i . B_i)$ giữa các thời điểm t và $t + \Delta t$ là giá trị chung của tỉ số $\dfrac{(\Delta n_i)_{\text{phản ứng}}}{\nu_i}$.

■ **Các tính chất chung**

Theo định nghĩa trên thì :

- Vì chỉ biết đo các biến thiên tiến độ phản ứng nên ta phải cố định tùy ý tiến độ ξ của phản ứng ở thời điểm ban đầu và thường chọn $\xi(t = 0) = 0$.
- ξ phụ thuộc vào các hệ số hợp thức; chỉ có thể xác định được ξ khi dựa vào phương trình cân bằng.
- ξ tăng khi phản ứng thực tế xảy ra theo chiều của phương trình phản ứng và giảm khi theo chiều ngược lại.
- ξ đồng nhất với một lượng chất; vì vậy nó được biểu thị theo mol (hoặc theo những ước số của mol).

■ **Những trường hợp riêng của hệ đóng**

- Trong một hệ đóng, phản ứng hóa học là nguyên nhân duy nhất gây nên các biến thiên lượng chất. Vậy Δn_i là biến thiên lượng chất của hợp phần B_i giữa thời điểm đầu và thời điểm t. Nó có dạng:

$$\Delta n_i = n_i(t) - n_{0i} = \nu_i . \Delta\xi = \nu_i . \xi$$

(khi chọn $\xi = 0$ ở thời điểm đầu). Do đó:

$$n_i(t) = n_{0i} + \nu_i . \xi \qquad \textbf{(VII.11)}$$

ở dạng vi phân biểu thức có dạng :

$$dn_i = \nu_i . d\xi$$

Trong các phần sau ta chỉ xét những hệ đóng: các biến thiên lượng chất chỉ gây bởi phản ứng hóa học.

• Lượng chất là những đại lượng dương hoặc bằng không. Các biến thiên của ξ bị giới hạn: ξ_{max} là giá trị nhỏ nhất của ξ làm triệt tiêu lượng chất của một trong các chất phản ứng. ξ_{min} là giá trị âm lớn nhất của ξ làm triệt tiêu lượng chất của một trong các sản phẩm phản ứng.

Ví dụ: Xét phản ứng xảy ra theo phương trình $0 = 2NH_3 - N_2 - 3H_2$ trong một hệ đóng mà các thành phần ban đầu nêu ở *hình* 8.

• Nếu phản ứng xảy ra theo chiều thuận, ξ là dương: $n(N_2)$ triệt tiêu khi $\xi = 2$ mol trong khi $n(H_2)$ vẫn là dương. Vậy $\xi_{max} = +2$ mol.

• Nếu phản ứng xảy ra theo chiều nghịch, ξ là âm: $n(NH_3)$ triệt tiêu khi $\xi = -3$mol. Vậy $\xi_{min} = -3$ mol.

• Nếu phản ứng là hoàn toàn theo chiều thuận: $\lim_{t\to\infty} \xi = \xi_{max}$; nếu phản ứng hoàn toàn theo chiều nghịch: $\lim_{t\to\infty} \xi = \xi_{min}$;

Khi trạng thái cuối cùng là một trạng thái cân bằng hóa học, tức là cùng tồn tại các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng, ξ nằm giữa hai giới hạn này.

chất	N_2	H_2	NH_3
lượng ở $t = 0$	2	8	6
lượng ở $t + \Delta t$	$2 - \xi$	$8 - 3.\xi$	$6 + 2.\xi$

H.8. *Bảng cân đối lượng chất tham gia phản ứng.*

3.2. Nội năng và entanpi của một hệ đóng có phản ứng hóa học

3.2.1. Các đại lượng U^0 và H^0

Ta vừa thấy rằng :

$$U^0 = \sum_i n_i.U^0_{i,m}(T) \quad \text{và} \quad H^0 = \sum_i n_i.H^0_{i,m}(T)$$

mà, theo **(VII.11)**, với mọi hợp phần B_i thì $n_i = n_{0i} + \nu_i.\xi$. Vậy:

$$U^0 = \sum_i (n_{oi} + \nu_i.\xi).U^0_{i,m}(T) \quad \text{và} \quad H^0 = \sum_i (n_{oi} + \nu_i.\xi).H^0_{i,m}(T)$$

Ở nhiệt độ không đổi, nội năng chuẩn và entanpi chuẩn của một hệ hóa học đóng là những hàm afin của tiến độ phản ứng.

3.2.2. *U* và *H*

Với những sự gần đúng nêu trên (khí được coi như là lý tưởng; các pha ngưng tụ nguyên chất có thể tích không đổi), ta có thể đồng nhất U^0 và U, H^0 và H.

$$U(T,V,n_1,n_2,...,n_i) \approx U^0 = \sum_i (n_{oi} + \nu_i\xi).U^0_{i,m}(T) \qquad \text{(VII.12)}$$

$$H(T,P,n_1,n_2,...,n_i) \approx H^0 = \sum_i (n_{oi} + \nu_i\xi).H^0_{i,m}(T) \qquad \text{(VII.13)}$$

Ở nhiệt độ không đổi, nội năng và entanpi của một hệ hóa học đóng có thể được coi như là những hàm afin của tiến độ của phản ứng.

▶ **Để tập luyện : BT 1.**

4 Entanpi và nội năng của phản ứng

4.1. Định nghĩa chung về đại lượng (của) phản ứng

■ Gọi X là một đại lượng khuyếch độ của hệ (có phản ứng) hóa học. Đã biết phương trình phản ứng thì tiến độ ξ được xác định. Đại lượng X của hệ là hàm của các thông số vật lý T, p và của tiến độ ξ.

Đạo hàm riêng của X theo ξ ở T và p không đổi được gọi là đại lượng X của phản ứng và được ký hiệu là $\Delta_r X$ *(chỉ số r là réaction: phản ứng):*

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,p} \qquad \text{(VII.14)}$$

■ Định nghĩa về các đại lượng (của) phản ứng liên quan đến ξ; vì ξ phụ thuộc vào phương trình cân bằng nên **các đại lượng phản ứng gắn liền với một phương trình cân bằng**. Nhân những hệ số của phương trình này với λ dẫn đến việc nhân các đại lượng phản ứng với λ.

Theo định nghĩa thì **đại lượng phản ứng $\Delta_r X$ có thứ nguyên X chia cho một lượng chất (chia cho tiến độ phản ứng).**

Các đại lượng của phản ứng phụ thuộc vào trạng thái vật lí của các hợp phần khác nhau : vì vậy cần phải chỉ rõ trạng thái này; ta dùng những ký hiệu (tt), (l) và (k) để biểu thị những trạng thái tinh thể, lỏng và khí.

■ Kí hiệu Δ_r biểu thị toán tử $\left(\frac{\partial}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ là đạo hàm riêng theo ξ ở T và p không đổi. Không được nhầm ký hiệu này với Δ biểu thị biến thiên của đại lượng X giữa hai trạng thái của hệ.

Ký hiệu Δ_r được xác định cho mỗi trạng thái của hệ trong khi ký hiệu Δ chỉ có ý nghĩa khi là giữa hai trạng thái của hệ.

$\Delta_r X(1) = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ ở trạng thái (1) được xác định bởi bộ ba giá trị (T_1, p_1, ξ_1) trong khi đó thì

$$\Delta X_{1\to 2} = X_2 - X_1 = X(T_2, p_2, \xi_2) - X(T_1, p_1, \xi_1).$$

Ngược lại, có thể tính $\Delta X_{1\to 2}$ bằng cách tích phân $\Delta_r X(\xi)$ giữa ξ_2 và ξ_1 :

$$\Delta X_{1\to 2} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r X . d\xi$$

4.2. Entanpi chuẩn và nội năng chuẩn của phản ứng

4.2.1. Entanpi chuẩn và nội năng chuẩn của phản ứng

Gọi H^0 và U^0 là entanpi và nội năng chuẩn của một hệ đóng có phản ứng hóa học theo một phương trình cân bằng đã cho; gọi ξ là tiến độ phản ứng tương ứng:

$$U^0 = \sum_i (n_{oi} + \nu_i.\xi).U^0_{i,m}(T) \quad \text{và} \quad H^0 = \sum_i (n_{oi} + \nu_i.\xi).H^0_{i,m}(T)$$

H^0 và U^0 chỉ phụ thuộc vào thông số vật lý T và tiến độ ξ. Theo định nghĩa:

• **Nội năng chuẩn $\Delta_r U^0$ của phản ứng là đạo hàm riêng theo ξ của nội năng chuẩn U^0 của hệ ở T không đổi.**

• **Entanpi chuẩn $\Delta_r H^0$ của phản ứng là đạo hàm riêng theo ξ của entanpi chuẩn H^0 của hệ ở T không đổi.**

Khi đạo hàm các biểu thức của H^0 và U^0 theo ξ ta được những biểu thức của các đại lượng chuẩn của phản ứng, được biểu thị theo các đại lượng mol:

$$\Delta_r H^0 = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i . H^0_{i,m}(T) \qquad \textbf{(VII.15)}$$

$$\Delta_r U^0 = \left(\frac{\partial U^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i . U^0_{i,m}(T) \qquad \textbf{(VII.16)}$$

Các đại lượng chuẩn của các phản ứng $\Delta_r H^0$ và $\Delta_r U^0$ chỉ phụ thuộc vào phương trình cân bằng đã viết và vào nhiệt độ.

4.2.2. Entanpi và nội năng của phản ứng

Gọi H và U là entanpi và nội năng của hệ trên:

• **Nội năng phản ứng $\Delta_r U$ là đạo hàm riêng theo ξ của nội năng U của hệ ở điều kiện T và p không đổi.**

• **Entanpi phản ứng $\Delta_r H$ là đạo hàm riêng theo ξ của entanpi H của hệ khi T và p không đổi.**

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} \text{ và } \Delta_r H = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

Khi đạo hàm các biểu thức gần đúng của H và U theo ξ ta được các biểu thức của các đại lượng chuẩn của phản ứng, được biểu thị theo các đại lượng mol:

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} \approx \sum_i \nu_i . H_{i,m}(T) \qquad \Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,p} \approx \sum_i \nu_i . U_{i,m}(T)$$

4.2.3. Quan hệ giữa entanpi chuẩn và entanpi phản ứng

Nói chung, các đại lượng (của) phản ứng và các đại lượng chuẩn tương ứng là khác nhau. Nhưng với những hệ được xét ở năm nay, ta có thể đồng nhất U^0 với U và ngay cả H^0 với H. Vì vậy cũng có thể đồng nhất $\Delta_r H^0$ với $\Delta_r H$, $\Delta_r U^0$ với $\Delta_r U$:

Với những hệ gồm các khí (được coi như là khí lý tưởng) và các pha ngưng tụ nguyên chất (với thể tích được coi là không đổi):

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i . H^0_{i,m}(T) \qquad \textbf{(VII.17)}$$

$$\Delta_r U \approx \Delta_r U^0 = \sum_i \nu_i . U^0_{i,m}(T) \qquad \textbf{(VII.18)}$$

Theo định nghĩa, $\Delta_r H^0$ và $\Delta_r U^0$ đồng nhất với những năng lượng tính theo mol (theo tiến độ phản ứng): chúng thường được biểu thị theo $kJ.mol^{-1}$.

Ta minh họa bằng một ví dụ sau về các tính chất của các đại lượng (của) phản ứng.

Ví dụ:

Với phản ứng ở 25^oC : $CH_4(k) + 2O_2(k) = CO_2(k) + 2H_2O(k)$ thì

$$\Delta_r H^0 = -758{,}23 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Với phản ứng ở 25^oC : $CH_4(k) + 2O_2(k) = CO_2(k) + 2H_2O(l)$ thì

$$\Delta_r H^0 = -890{,}34 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Với phản ứng ở 25^oC : $CH_4(k) + 4O_2(k) = 2CO_2(k) + 4H_2O(l)$ thì

$$\Delta_r H^0 = -1780{,}68 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4.3. Nhiệt phản ứng ở thể tích không đổi và ở áp suất không đổi

Các đại lượng này đã được học ở Trung học; ta sẽ trình bày chúng một cách tổng quát hơn rồi liên hệ chúng với các đại lượng nội năng và entanpi của phản ứng.

4.3.1. Các định nghĩa

■ **Nhiệt phản ứng đẳng tích**

Xét nội năng của một hệ. U có thể coi như là hàm của T, V và nhữnglượng chất của các hợp phần: $U(T, V, n_1, n_2, ..., n_i)$.

Với một hệ đóng có xảy ra phản ứng hóa học thì: $n_i = n_{0i} + \nu_i.\xi$; những lượng n_{0i} đã cố định nên U là hàm của T, V và tiến độ ξ.

Theo định nghĩa:

Nhiệt phản ứng đẳng tích, Q_{rv}, là đạo hàm riêng của $U(T, V, \xi)$ theo ξ:

$$Q_{rv} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} \qquad \textbf{(VII.19)}$$

Nhiệt phản ứng đẳng áp

Cũng làm như trên với hàm $H(T, p, n_1, n_2, ..., n_i)$, ta có thể chỉ ra rằng H là một hàm của T, p và ξ.

Theo định nghĩa:

Nhiệt phản ứng đẳng áp, Q_{rp}, là đạo hàm riêng của $H(T, p, \xi)$ theo ξ:

$$Q_{rp} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} \qquad \textbf{(VII.20)}$$

Cũng như $\Delta_r H$ và $\Delta_r U$:

- Q_{rv} và Q_{rp} gắn với một phương trình phản ứng đã cân bằng và phụ thuộc vào trạng thái vật lý của các hợp phần.
- Q_{rv} và Q_{rp} đồng nhất với những năng lượng tính theo mol (của tiến độ phản ứng).

4.3.2. Quan hệ giữa các loại nhiệt phản ứng

■ Theo định nghĩa trên thì nhiệt phản ứng đẳng áp Q_{rp} bằng entanpi phản ứng $\Delta_r(H)$:

$$\Delta_r(H) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = Q_{rp}$$

Ngược lại, nhiệt phản ứng đẳng tích Q_{rv} nói chung không bằng nội năng phản ứng $\Delta_r U$:

$$\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,p} \neq \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} = Q_{rv}$$

■ Tuy nhiên khi xét một cách gần đúng và coi rằng nội năng mol chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ thì hai đạo hàm riêng của U không còn khác nhau nữa, nghĩa là:

$$\Delta_r U = Q_{rv}$$

Ta chấp nhận rằng, với những hệ được xét ở năm học này thì:

$$Q_{rv} \approx \Delta_r U \approx \Delta_r U^0(T) \text{ và } Q_{rp} = \Delta_r H \approx \Delta_r H^0(T)$$

4.4. Ý nghĩa vật lý của nhiệt phản ứng

4.4.1. Phản ứng đẳng tích và đơn nhiệt

Biến đổi đơn nhiệt: biến đổi mà hệ chỉ trao đổi nhiệt với một nguồn nhiệt.

Biến đổi đẳng nhiệt: biến đổi mà hệ giữ nguyên một giá trị nhiệt độ không đổi, bằng với nhiệt độ của nguồn nhiệt mà nó tiếp xúc.

Hệ được đặt trong một bình có thể tích không đổi V_0 với thành bình làm bằng vật liệu dẫn nhiệt tốt; môi trường ngoài được giữ ở nhiệt độ không đổi T_{ng} và đóng vai trò của máy điều nhiệt.

Thoạt đầu cho vào bình những lượng n_1, n_2, ... của các chất nguyên chất B_1, B_2,... ở cùng nhiệt độ T_{ng}. Những chất này phản ứng với nhau theo phương trình cân bằng : $0 = \sum_i \nu_i . B_i$.

Để phản ứng tự xảy ra; trong quá trình phản ứng, nhiệt độ của hệ có thể thay đổi. Xét trạng thái cuối cùng sau: phản ứng đã hoàn thành, tiến độ phản ứng đã chuyển từ giá trị $\xi_1 = 0$ đến giá trị ξ_2; hệ đã quay trở về trạng thái cân bằng nhiệt với môi trường.

Áp dụng Nguyên lý thứ nhất cho hệ giữa các trạng thái này:

trạng thái đầu: ξ_1 $\quad T_1 = T_{ng} \quad V_1 = V_0$

trạng thái cuối: ξ_2 $\quad T_2 = T_{ng} \quad V_2 = V_0$

$$\Delta U_{1\to2} = U_2 - U_1 = W_{1\to2} + Q_{1\to2}$$

Xác định các đại lượng $\Delta U_{1\to2}$, $W_{1\to2}$ và $Q_{1\to2}$:

- $W_{1\to2}$ bằng không trong quá trình đẳng tích.
- Vì U là một hàm trạng thái nên biến thiên của nó không phụ thuộc vào con đường nối hai trạng thái trên. Vậy ta có thể tính $\Delta U_{1\to2}$ dọc theo con đường bất kỳ với điều kiện là những đầu mút của con đường phải đúng như chúng đã có trong quá trình thực.

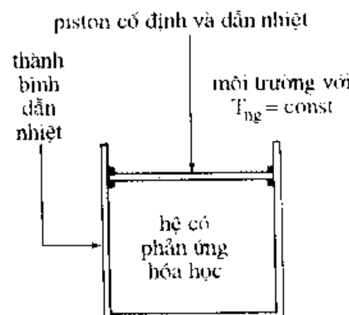
Vì $T_1 = T_2 = T_{ng}$ nên ta chọn đường **đẳng nhiệt**, nghĩa là ở bất kỳ thời điểm t nào, $T(t) = T_{ng}$. Dọc theo con đường này, T và V luôn không đổi, do đó $dT = dV = 0$. Vậy:

$$dU(T,V,\xi) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} .dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} .dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} .d\xi$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} .d\xi = Q_{rV} .d\xi$$

Do đó: $\quad \Delta U_{1\to2} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} Q_{rV} .d\xi$

Kết luận: $\quad Q_{V1\to2} = \Delta U_{1\to2} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} Q_{rV} .d\xi$



H.9. *Sơ đồ hóa một hệ hóa học tiến triển theo con đường đẳng tích và đơn nhiệt.*

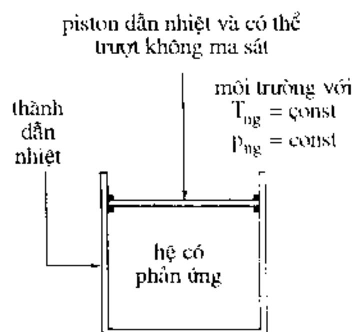
Vì $(\xi_2 - \xi_1)$ là dương nên dấu của $Q_{V1\to2}$ (đại lượng đo được bằng nhiệt lượng kế (*xem* §6.1.)) cũng là dấu của Q_{rV} (đạo hàm của hàm trạng thái $U(T, V, \xi)$; mà những biến thiên nội năng của hệ có một nguyên nhân duy nhất là những biến đổi năng lượng liên kết của các nguyên tử và các phân tử kèm theo biến đổi hóa học nên các nhiệt phản ứng đều thể hiện tính *năng lượng* của phản ứng hóa học.

• Nếu $Q_{V1\to2}$ dương, tức là nếu hệ nhận nhiệt trong quá trình phản ứng đẳng tích và đơn nhiệt (quá trình *thu nhiệt*) thì Q_{rV} cũng dương và nội năng của hệ tăng trong quá trình phản ứng: phản ứng được gọi *là thu năng lượng*.

• Nếu $Q_{V1\to2}$ âm, tức là nếu hệ cung cấp nhiệt cho môi trường trong quá trình phản ứng đẳng tích và đơn nhiệt (quá trình *phát nhiệt*) thì Q_{rV} cũng âm và nội năng của hệ giảm trong qúa trình phản ứng: phản ứng được gọi là *phát năng lượng*.

4.4.2. Phản ứng đơn áp và đơn nhiệt

Có một hệ giống hệ xét ở trên, nằm trong một bình kín có piston chuyển động không ma sát, thành bình làm bằng vật liệu dẫn nhiệt tốt; môi trường ngoài có nhiệt độ và áp suất không đổi T_{ng} và p_{ng}: nó đóng vai trò của một máy điều nhiệt và điều áp.



H.10. *Sơ đồ hóa hệ hóa học tiến triển theo con đường đơn áp và đơn nhiệt.*

Phản ứng theo phương trình $0 = \sum_i v_i.B_i$. Trong quá trình phản ứng, nhiệt độ và áp suất của hệ có thể thay đổi.

Ở trạng thái cuối, khi phản ứng đã hoàn thành, tiến độ phản ứng chuyển từ giá trị $\xi_1 = 0$ đến giá trị ξ_2, hệ đã trở về trạng thái cân bằng nhiệt và cơ với môi trường ngoài.

trạng thái đầu:	ξ_1	$T_1 = T_{ng}$	$p_1 = p_{ng}$	V_1
trạng thái cuối:	ξ_2	$T_2 = T_{ng}$	$p_2 = p_{ng}$	V_2

Áp dụng Nguyên lý thứ nhất cho hệ giữa hai trạng thái này. Theo **(VII.4)**:

$$\Delta H_{1\to2} = H_2 - H_1 = Q_{p1\to2}$$

Vì H là một hàm trạng thái, ta tính $\Delta H_{1\to2}$ dọc theo con đường bất kỳ miễn là các trạng thái đầu và cuối của nó là đúng như biến đổi thực.

Vì $T_1 = T_2 = T_{ng}$ và $p_1 = p_2 = p_{ng}$, ta chọn con đường đẳng nhiệt và đẳng áp, nghĩa là ở bất kỳ thời điểm t nào cũng có $T(t) = T_{ng}$ và $p(t) = p_{ng}$.

Dọc theo con đường này, vì T và p không đổi nên dT = dp = 0. Vậy:

$$dH(T,p,\xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} .dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} .dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} .d\xi$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} .d\xi = Q_{rp}.d\xi$$

Do đó: $$\Delta H_{1\to2} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} Q_{rp}.d\xi$$

Kết luận: $$Q_{p1\to2} = \Delta H_{1\to2} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} Q_{rp}.d\xi$$

Đo bằng nhiệt lượng kế (*xem* §6.1.) giá trị của $Q_{p1\to 2}$ cho phép ta xác định được đặc tính năng lượng của phản ứng: nếu hệ nhận nhiệt trong quá trình phản ứng đơn áp và đơn nhiệt thì Q_{rp} sẽ dương và entanpi của hệ tăng trong quá trình phản ứng: phản ứng là *thu năng lượng*.

Nếu $Q_{1\to 2}$ âm, tức là nếu hệ phát nhiệt ra môi trường trong quá trình phản ứng đơn áp và đơn nhiệt thì Q_{rp} cũng âm và entanpi của hệ giảm trong quá trình phản ứng: phản ứng là *phát năng lượng*.

Đặc tính nhiệt của một phản ứng xảy ra theo cách đơn áp và đơn nhiệt do đó liên quan đến dấu của nhiệt phản ứng ở áp suất không đổi.

4.4.3. Tính toán thực tế các trao đổi nhiệt của một hệ (có) phản ứng hóa học

Ta đã chấp nhận rằng với những hệ được xét trong năm nay thì:

$$Q_{rV} \approx \Delta_r U \approx \Delta_r U^0(T) \text{ và } Q_{rp} \approx \Delta_r U \approx \Delta_r H^0(T)$$

Vì vậy những trao đổi nhiệt của một hệ phản ứng hóa học trong những tình huống nhất định có thể được liên hệ với nội năng chuẩn hoặc entanpi chuẩn của phản ứng.

• Trong quá trình phản ứng hóa học xảy ra theo cách đẳng tích và đơn nhiệt giữa hai trạng thái cân bằng nhiệt, lượng nhiệt $Q_{V1\to 2}$ truyền giữa hệ và môi trường là một hàm afin của tiến độ của phản ứng:

$$Q_{v1\to 2} = \Delta U_{1\to 2} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} Q_{rV}.\mathrm{d}\xi = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r U^0.\mathrm{d}\xi \approx \Delta_r U^0.(\xi_2 - \xi_1) \quad \text{(VII.21)}$$

• Trong quá trình phản ứng hóa học xảy ra theo cách đơn áp và đơn nhiệt giữa hai trạng thái cân bằng nhiệt và cơ, lượng nhiệt $Q_{p1\to 2}$ truyền giữa hệ và môi trường là một hàm afin của tiến độ của phản ứng:

$$Q_{p1\to 2} = \Delta H_{1\to 2} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} Q_{rp}.\mathrm{d}\xi = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H^0.\mathrm{d}\xi \approx \Delta_r H^0.(\xi_2 - \xi_1) \quad \text{(VII.22)}$$

5 Khảo sát về $\Delta_r H^0(T)$ và $\Delta_r U^0(T)$

5.1. Đạo hàm của $\Delta_r H^0$ và $\Delta_r U^0$ theo nhiệt độ

5.1.1. $\Delta_r H^0(T)$

Để xác định ảnh hưởng của nhiệt độ lên entanpi chuẩn của phản ứng $\Delta_r H^0$, ta tính đạo hàm của nó theo T:

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i.H^0_{i,m}(T)\text{; vậy } \frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \frac{d\left(\sum_i \nu_i.H^0_{i,m}(T)\right)}{dT} = \sum_i \nu_i.\frac{dH^0_{i,m}(T)}{dT}$$

Theo định nghĩa thì đạo hàm, ở áp suất không đổi $p = p^0$, của entanpi mol chuẩn của hợp phần thứ i bằng nhiệt dung mol chuẩn, ở áp suất không đổi C^0_{pi} của hợp phần đó. Vậy:

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \sum_i \nu_i . C^0_{pi}$$

Đại lượng $\sum_i \nu_i . C^0_{pi}$ có thể coi như là đạo hàm theo tiến độ phản ứng của nhiệt dung chuẩn, ở áp suất không đổi, của hệ có phản ứng hóa học:

$$C^0_p = \sum_i n_i . C^0_{pi} = \sum_i (n_{0i} + \nu_i . \xi) . C^0_{pi}$$

Theo biểu thức định nghĩa đại lượng (của) phản ứng **(VII.14)** thì $\sum_i \nu_i . C^0_{pi}$ là nhiệt dung chuẩn của phản ứng, ở áp suất không đổi, $\Delta_r C^0_p$.

$$\Delta_r C^0_p = \sum_i \nu_i . C^0_{pi}$$

5.1.2. $\Delta_r U^0(T)$

Để xác định ảnh hưởng của nhiệt độ lên nội năng chuẩn của phản ứng $\Delta_r U^0$, ta tính đạo hàm của nó theo T.

Vì $\Delta_r U^0 = \sum_i \nu_i . U^0_{i,m}(T)$ nên:

$$\frac{d\Delta_r U^0}{dT} = \frac{d(\sum_i \nu_i . U^0_{i,m}(T))}{dT} = \sum_i \nu_i . \frac{dU^0_{i,m}(T)}{dT}$$

Đạo hàm ở áp suất không đổi $p = p^0$ của nội năng mol chuẩn của hợp phần thứ i nói chung không bằng nhiệt dung mol chuẩn ở thể tích không đổi C^0_{vi} của hợp phần đó.

$$C^0_{vi} = \left(\frac{\partial U^0_{i,m}}{\partial T}\right)_V \neq \left(\frac{\partial U^0_{i,m}}{\partial T}\right)_p$$

Tuy nhiên, trong mức độ gần đúng khi coi các nội năng mol chỉ phụ thuộc nhiệt độ nên hai đạo hàm riêng của nội năng không còn khác nhau nữa, và ta có:

$$C^0_{vi} \approx \frac{dU^0_{i,m}}{dT}$$

Vậy:
$$\frac{d\Delta_r U^0}{dT} \approx \sum_i \nu_i . C^0_{vi} = \Delta_r C^0_v$$

Đại lượng $\sum_i \nu_i . C_{vi}$ được gọi là *nhiệt dung của phản ứng ở thể tích không đổi.*

5.1.3. Định luật Kirchhoff

Ảnh hưởng của nhiệt độ lên $\Delta_r H^0$ và $\Delta_r U^0$ được tổng kết bằng hai **định luật Kirchhoff**.

Định luật Kirchhoff:

Đạo hàm theo nhiệt độ của entanpi chuẩn của phản ứng $\Delta_r H^0$ (tương ứng là nội năng chuẩn của phản ứng $\Delta_r U^0$), là nhiệt dung chuẩn của phản ứng ở áp suất không đổi $\Delta_r C_p^0$ (tương ứng là nhiệt dung chuẩn của phản ứng ở thể tích không đổi $\Delta_r C_v^0$):

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \sum_i \nu_i . C_{pi}^0 = \Delta_r C_p^0 \qquad \text{(VII.23)}$$

$$\frac{d\Delta_r U^0}{dT} = \sum_i \nu_i . C_{vi}^0 = \Delta_r C_v^0 \qquad \text{(VII.24)}$$

Nếu biết nhiệt dung của các hợp phần thì có thể tính các nhiệt dung chuẩn của phản ứng.

5.2. Nhắc lại về nhiệt dung

5.2.1. Các tính chất chung

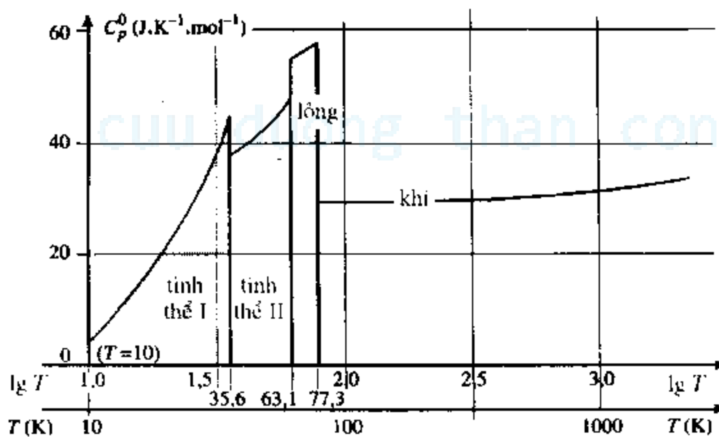
Nhiệt dung của nhiều chất nguyên chất được xác định bằng thực nghiệm và đã được lập thành bảng số liệu. Với pha ngưng tụ, dễ xác định nhiệt dung đẳng áp vì vậy có nhiều số liệu về chúng.

Thực nghiệm chỉ ra rằng:

• Nhiệt dung của pha ngưng tụ thực tế không phụ thuộc vào áp suất; vì vậy có thể đồng nhất C_{pi}^0 với C_{pi}.

• Với mọi chất nguyên chất, C_{pi}^0 luôn luôn dương dù ở trạng thái vật lý nào; nói chung nó tăng khi tăng nhiệt độ;

• Với chất nguyên chất đã cho, C_{pi}^0 phụ thuộc vào trạng thái vật lý (*hình*11).



◀ **H.11**. *Biến thiên C_p^0 của đinitơ.*

Nhiệt dung chuẩn ở áp suất không đổi của một chất nguyên chất phụ thuộc trạng thái vật lý của chất nguyên chất và nhiệt độ.

5.2.2. Trường hợp các khí

■ Với một khí (coi như khí lý tưởng), biểu thức MAYER liên hệ các nhiệt dung mol C_v^0 và C_p^0 với nhau:

$$C_p^0 - C_v^0 = R \qquad \text{(VII.25)}$$

R là hằng số mol của khí lý tưởng.

■ Với khí, C_p^0 phụ thuộc nhiều vào số nguyên tử có trong phân tử: nó tăng theo số lượng nguyên tử.

• Với khí đơn nguyên tử, C_p^0 không phụ thuộc vào T; và bằng $\frac{5}{2}R$.

• Với khí lưỡng nguyên tử, C_p^0 tăng theo T; nhưng trong khoảng nhiệt độ từ 250 K đến 700 K thì nó gần như không đổi và có giá trị bằng $\frac{7}{2}R$.

5.3. Tính đại lượng $\Delta_r H^0(T)$

Xuất phát từ $\Delta_r C_p^0 = \sum_i \nu_i . C_{pi}^0$, ta có thể tính entanpi $\Delta_r H^0$ ở nhiệt độ T_2 khi biết giá trị của nó ở T_1.

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i . C_{pi}^0(T).\mathrm{d}T \qquad \textbf{(VII.26)}$$

Tùy theo mức độ cần chính xác mà ta coi nhiệt dung là không phụ vào nhiệt độ hay là hàm của nhiệt độ (*hình*12):

các chất	a ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	$b.10^3$ ($J.K^{-2}.mol^{-1}$)	$c.10^{-5}$ ($J.K^{+1}.mol^{-1}$)
khí (298-2000K)			
He, Ne, Ar, Kr	20,79	0	
H_2	27,28	3,26	0,50
O_2	29,96	4,18	-1,67
N_2	28,58	3,77	-0,50
Cl_2	37,03	0,67	-2,85
CO_2	44,22	8,79	-8,62
H_2O	30,54	10,29	0
NH_3	29,75	25,10	-1,55
CH_4	23,64	47,86	-1,92
chất rắn			
C (graphit)	16,86	4,77	-8,54
Cu	22,64	6,28	0
Al	20,67	12,38	0
I_2	40,12	49,79	0
NaCl	45,94	16,32	0

◀ **H.12.** *Nhiệt dung mol ở áp suất không đổi của một số chất nguyên chất.*

Để kể đến biến thiên của C_p^0 theo nhiệt độ T, ta dùng biểu thức kinh nghiệm kiểu:

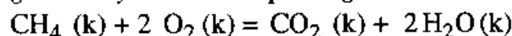
$$C_p^0 = a + b.T$$

Nếu độ chính xác cần phải cao hơn hoặc khi miền nhiệt độ nghiên cứu rộng hơn, ta dùng:

$$C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$$

Áp dụng 1

Xác định entanpi chuẩn ở 1500°C của phản ứng đốt cháy metan theo phương trình:



$$CH_4\ (k) + 2\ O_2\ (k) = CO_2\ (k) + 2H_2O\ (k)$$

biết rằng ở 25°C phản ứng này có:

$$\Delta_r H^0 = -758,23 kJ.mol^{-1}$$

Dữ kiện: C_p^0 ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) :

$CH_4(k) : 23,64 + 47,86.10^{-3}.T - 1,92.10^5.T^{-2}$

$H_2O(k) : 30,54 + 10,29.10^{-3}.T$

$O_2(k) : 29,96 + 4,18.10^{-3}.T - 1,67.10^5.T^{-2}$

$CO_2(k) : 44,22 + 8,79.10^{-3}.T - 8,62.10^5.T^{-2}$

Tính toán

$$\Delta_r C_p^0 = \sum_i \nu_i . C_{pi}^0 = -C_p(CH_4) - 2C_p(O_2) + C_p(CO_2) + 2C_p(H_2O)$$

$$\Delta_r C_p^0 = (21{,}74 - 26{,}85.10^{-3}.T - 3{,}36.10^5.T^{-2})\ J.K^{-1}.mol^{-1}.$$

Biểu thị nhiệt độ theo kelvin :

$$T_1 = 298\ K \ ; \quad T_2 = 1\ 773\ K$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i . C_{pi}(T).dT = [21,74.T]_{298}^{1773}$$

$$-\left[\frac{1}{2}.26,85.10^{-3}.T^2\right]_{298}^{1773} + \left[\frac{3,36.10^5}{T}\right]_{298}^{1773}$$

$$= -9{,}88.10^3\ J.mol^{-1} = -9{,}88\ kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta_r H^0(1773\ K) = -758{,}23 - 9{,}88 = -768{,}11\ kJ.mol^{-1}$$

Ví dụ này cho thấy là biến thiên tương đối của entanpi chuẩn của phản ứng chỉ là 10 / 758 ≈ 1,3% khi nhiệt độ thay đổi gần 1500 K.

Chú thích:

Một trong những sai số hay gặp nhất khi tính toán kiểu này là nhầm lẫn về đơn vị trong công thức **(VII.26)** *: kết quả tính tích phân là theo* $J.mol^{-1}$ *trong khi entanpi chuẩn của phản ứng thì nói chung tính theo* $kJ.mol^{-1}$.

Kết quả tính ở trên được áp dụng khá phổ biến:

Nếu khoảng nhiệt độ là hẹp thì ta có thể bỏ qua những biến thiên các entanpi chuẩn (và nội năng chuẩn) của phản ứng theo nhiệt độ.

▶ **Để tập luyện: BT 8 và 17.**

5.4. Quan hệ giữa $\Delta_r H^0(T)$ và $\Delta_r U^0(T)$

$$\Delta_r H^0(T) - \Delta_r U^0(T) = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_T - \left(\frac{\partial U^0}{\partial \xi}\right)_T = \left(\frac{\partial (H^0 - U^0)}{\partial \xi}\right)_T$$

Theo **(VII.9)** và **(VII.10)**: $H^0(T) = \sum_i n_i . H_{i,m}^0(T)$ và $U^0(T) = \sum_i n_i . U_{i,m}^0(T)$

thì : $$H^0(T) - U^0(T) = \sum_i n_i (H_{i,m}^0(T) - U_{i,m}^0(T))$$

Theo định nghĩa entanpi mol chuẩn: $H_{i,m}^0(T) - U_{i,m}^0(T) = p^0 . V_{i,m}^0(T)$

thì : $$\sum_i n_i .(H_{i,m}^0(T) - U_{i,m}^0(T)) = \sum_i n_i . p^0 . V_{i,m}^0(T) = p^0 . \sum_i n_i . V_{i,m}^0(T)$$

• Xét trường hợp hệ gồm một pha khí và một hoặc nhiều pha ngưng tụ nguyên chất (*) ; ta phân biệt các hợp phần khí và các hợp phần thuộc về pha ngưng tụ:

$$p.V = p^0.(V_{khí} + V_{n.t}) \approx p.V_{khí} = n_{khí}.R.T$$

$$\sum_i n_i . V_{i,m}^0(T) = \sum_{i,\ khí} n_i . V_{i,m}^0(T) + \sum_{i,n.t} n_i . V_{i,m}^0(T) = V_{khí}^0(T) + V_{n.t}^0(T) \approx V_{khí}^0(T)$$

$$\sum_i n_i .(H_{i,m}^0(T) - U_{i,m}^0(T)) = p^0 . \sum_i n_i . V_{i,m}^0(T) \approx p^0 . V_{khí}^0(T)$$

(*) *Thể tích các pha ngưng tụ rất nhỏ hơn thể tích pha khí. Ví dụ: 1 mol nước ở* 0^oC *chiếm 19,6 mL ở trạng thái rắn, 18 mL ở trạng thái lỏng và* $22{,}4.10^3$ *mL ở trạng thái hơi.*

Theo phương trình trạng thái khí lý tưởng và ký hiệu $n_{khí}$ là tổng lượng khí trong hệ thì:

$$p^0 . V_{khí}^0(T) = n_{khí} . R.T$$

Tất nhiên công thức này còn áp dụng được cho các hệ chỉ chứa các khí, khi đó $n_{khí}$ là tổng lượng chất (số mol) có trong hệ. Nó còn áp dụng được cho những hệ chỉ có các pha ngưng tụ: khi đó, hiệu $(H^0 - U^0)$ có thể bỏ qua được trong khi $n_{khí}$ lại bằng không. Trong một hệ bất kỳ, ta có:

$$H^0 - U^0 = p^0 . V^0 = n_{khí} . R.T$$

Biểu thị tổng lượng khí $n_{\text{khí}}$:

$$n_{\text{khí}} = \sum_{i\ \text{khí}} n_i(\xi) = \sum_{i\ \text{khí}} (n_{0i} + \nu_i.\xi)$$

Vậy:

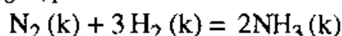
$$\Delta_r H^0(T) - \Delta_r U^0(T) = \left(\frac{\partial\left(H^0 - U^0\right)}{\partial \xi} \right)_T = \left(\frac{\partial\left(\sum_{i\ \text{khí}} \left(n_{oi} + \nu_i.\xi\right).R.T \right)}{\partial \xi} \right)_T$$

$$= \sum_{i\ \text{khí}} (\nu_i).R.T.$$

$$\boldsymbol{\Delta_r H^0(T) - \Delta_r U^0(T) = R.T.\sum_{i\ \text{khí}} (\nu_i)} \qquad \textbf{(VII.27)}$$

Áp dụng 2

Xác định, ở 400°C, nội năng chuẩn của phản ứng tổng hợp amoniac theo:



$$N_2\,(k) + 3\,H_2\,(k) = 2NH_3\,(k)$$

biết rằng ở nhiệt độ đó:

$$\Delta_r H^0(T) = -109{,}0\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

Với phản ứng này:

$$\sum_{i\ \text{khí}} (\nu_i) = -2$$

Ở 400°C = 673 K:

$$\sum_{i\ \text{khí}} (\nu_i).R.T = -11{,}2\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r U^0(T) = \Delta_r H^0(T) - \sum_{i\ \text{khí}} (\nu_i).R.T$$

$$\Delta_r U^0(673\ \text{K}) = -109{,}0 + 11{,}2 = -97{,}8\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

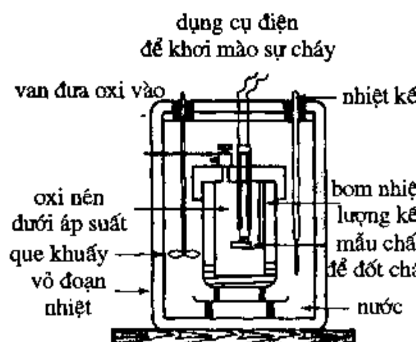
Sự khác nhau giữa entanpi chuẩn và nội năng chuẩn của phản ứng ở đây là cỡ 10%, nhưng kết quả này không là tổng quát vì nó phụ thuộc vào $\sum_{i\ \text{khí}} (\nu_i)$.

▶ **Để luyện tập: BT 6 và 7.**

6 Xác định nhiệt phản ứng

6.1. Xác định bằng nhiệt lượng kế

Việc xác định thực nghiệm nhiệt phản ứng là suy trực tiếp từ áp dụng Nguyên lý thứ nhất của Nhiệt động học. Ta mô tả phương pháp xác định nhờ một nhiệt lượng kế đoạn nhiệt (*hình* 13).



H.13. *Nhiệt lượng kế đoạn nhiệt.*

6.1.1. Tiến trình thực nghiệm

• Chuẩn hóa nhiệt lượng kế và các phụ kiện của nó bằng một thí nghiệm sơ bộ; gọi $\mathscr{C}_{nlk}$ là nhiệt dung của nhiệt lượng kế.

• Các chất phản ứng phải để tách biệt và nhiệt lượng kế phải ở cân bằng nhiệt, giả sử ở nhiệt độ T_1.

• Đưa các chất phản ứng vào *bom nhiệt lượng kế* có thể tích không đổi và chịu được áp suất lớn. Cho các chất phản ứng tiếp xúc nhau, nếu cần khởi động phản ứng có thể mồi bằng tia lửa hoặc dùng một chất xúc tác.

• Để cho phản ứng (giả thiết là hoàn toàn) xảy ra trong hệ (hỗn hợp phản ứng và nhiệt lượng kế) và đạt đến trạng thái cân bằng nhiệt nội tại thì ta đo nhiệt độ mới T_2 của hệ.

6.1.2. Phân tích thí nghiệm

• Đầu tiên ta phân tích những trao đổi của hệ với môi trường.

Vì nhiệt lượng kế có các thành đoạn nhiệt nên sự truyền nhiệt giữa hệ và môi trường là bằng không:

$$Q_{1\to2} = 0$$

Nhiệt lượng kế có thành cứng nên sự truyền công thể tích giữa hệ và môi trường cũng bằng không:

$$W_{1\to2} = 0$$

Vậy: $$\Delta U_{1\to2} = Q_{1\to2} + W_{1\to2} = 0 + 0 = 0$$

Hệ gồm hỗn hợp chất phản ứng và nhiệt lượng kế là cô lập cho nên tiến triển của hệ không kèm theo một biến thiên năng lượng nào, đặc biệt là nội năng.

• Phân tích tiếp theo về những biến đổi trong hệ. Nhiệt lượng kế (bom nhiệt lượng kế, các phụ kiện, nước) chỉ chịu một biến đổi vật lý: nhiệt độ của nó chuyển từ T_1 đến T_2. Hỗn hợp phản ứng chịu đồng thời một biến đổi hóa học và cùng một biến đổi vật lý như với nhiệt lượng kế.

6.1.3. Tính toán những biến thiên nội năng

Do tính khuếch độ của U mà biến thiên nội năng của hệ bằng tổng biến thiên nội năng của nhiệt lượng kế và biến thiên nội năng của hỗn hợp phản ứng:

$$(\Delta U_{1\to2}) = (\Delta U_{1\to2})_{\text{nlk}} + (\Delta U_{1\to2})_{hh}$$

Biểu thị các biến thiên nội năng tương ứng với các thành phần khác nhau của hệ:

• $(\Delta U_{1\to2})_{nlk} = \mathscr{C}_{nlk}.(T_2 - T_1)$ với giả thiết $\mathscr{C}_{nlk}$ là không đổi trong khoảng nhiệt độ $(T_1; T_2)$.

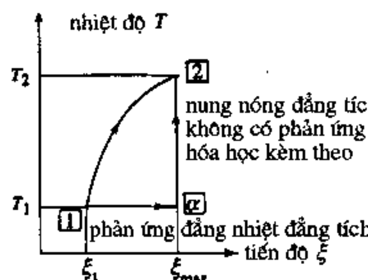
• $(\Delta U_{1\to2})_{hh}$ có hai nguyên nhân: phản ứng hóa học và biến thiên nhiệt độ xảy ra đồng thời:

trạng thái đầu:	$\xi_1 = 0$	T_1	p_1	V_1
trạng thái cuối:	$\xi_2 = \xi_{\max}$	T_2	p_2	$V_2 = V_1$

$$\Delta U_{1\to2} = U_2 - U_1 = W_{1\to2} + Q_{1\to2}$$

Nhưng U là một hàm trạng thái nên các biến thiên không phụ thuộc vào đường đi nối liền hai trạng thái; vậy ta có thể tính $(\Delta U_{1\to2})_{hh}$ dọc theo một con đường khác với con đường thực đã xảy ra nhưng với cùng những trạng thái đầu và cuối.

Chia biến đổi thực thành hai giai đoạn (*hình* 14) :



H.14. *Chia quá trình thực thành hai giai đoạn.*

a) Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ và thể tích không đổi: vậy phải dùng một bình phản ứng khác mà thành bình cho phép truyền nhiệt với một máy điều nhiệt ở nhiệt độ T_1.

trạng thái đầu (1) : $\xi_1 = 0$ T_1 p_1 V_1

trạng thái trung gian (α) : $\xi_2 = \xi_{max}$ T_1 p_α V_1

Dọc theo con đường $1 \to \alpha$ thì T và V không đổi nên $dT = dV = 0$. Vậy:

$$dU(T,V,\xi) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi}.dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}.dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}.d\xi = Q_{rV}(T_1).d\xi$$

Do đó: $$\Delta U_{1\to\alpha} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} Q_{rV}(T_1).d\xi = Q_{rV}(T_1).(\xi_{max} - \xi_1)$$

b) Hỗn hợp ở trạng thái (α) thực hiện trao đổi nhiệt ở thể tích không đổi với máy điều nhiệt ở nhiệt độ T_2 cho đến khi nhiệt độ của nó bằng T_2.

trạng thái trung gian (α) : $\xi_2 = \xi_{max}$ T_1 p_α V_1

trạng thái cuối (2) : $\xi_2 = \xi_{max}$ T_2 p_2 V_1

Gọi $\mathscr{C}_V(\xi_{max})$ là nhiệt dung đẳng tích của hỗn hợp phản ứng thu được ở trạng thái cuối.

$$\mathscr{C}_V(\xi_{max}) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi_{max}}$$

Dọc con đường $\alpha \to 2$, thì ξ và V không đổi nên $d\xi = dV = 0$. Vậy:

$$dU(T,V,\xi) = \mathscr{C}_V(\xi_{max}).dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}.dV + Q_{rV}.d\xi = \mathscr{C}_V(\xi_{max}).dT$$

Do đó: $$\Delta U_{\alpha\to 2} = \int_{T_1}^{T_2} \mathscr{C}_V(\xi_{max}).dT = \mathscr{C}_V(\xi_{max}).(T_2 - T_1)$$

khi coi $\mathscr{C}_V(\xi_{max})$ là không đổi trong khoảng (T_1 ; T_2).

$$(\Delta U_{1\to 2})_{hh} = \Delta U_{1\to\alpha} + \Delta U_{\alpha\to 2} = Q_{rV}(T_1).(\xi_{max} - \xi_1) + \mathscr{C}_V(\xi_{max}).(T_2 - T_1)$$

• *Kết luận:* Việc phân tích những trao đổi với bên ngoài và những quá trình nội tại của hệ dẫn đến:

$$\Delta U_{1\to 2} \begin{cases} = 0 \\ = \mathscr{C}_{nlk}.(T_2 - T_1) + Q_{rV}(T_1).(\xi_{max} - \xi_1) + \mathscr{C}_V(\xi_{max}).(T_2 - T_1) \end{cases}$$

vậy: $$Q_{rV}(T_1) = \frac{-(\mathscr{C}_{nlk} + \mathscr{C}_V(\xi_{max})).(T_2 - T_1)}{(\xi_{max} - \xi_1)} \qquad \textbf{(VII.28)}$$

$\mathscr{C}_{nlk}$ được xác định bằng chuẩn hóa nhiệt lượng kế ; ξ_{max} đã biết từ thành phần ban đầu của hỗn hợp; $\mathscr{C}_V(\xi_{max})$ biết được nếu biết các nhiệt dung mol đẳng tích của các hợp phần ở cuối phản ứng. Vậy biểu thức **(VII.28)** cho phép xác định $Q_{rV}(T_1)$ và cả $\Delta_r U^0(T_1)$ vì đã chấp nhận:

$$Q_{rV} \approx \Delta_r U \approx \Delta_r U^0(T)$$

6.1.4. Chọn phản ứng

Để có thể sử dụng phương pháp này thì phản ứng hóa học phải có một số đặc tính nhất định sau:

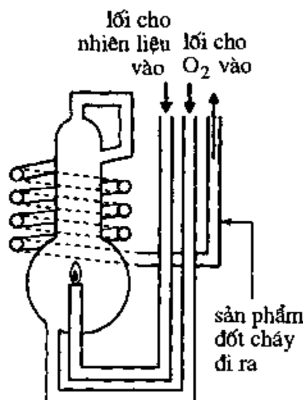
• Nó phải là **duy nhất:** nếu có nhiều phản ứng cùng xảy ra trong hỗn hợp thì hiệu ứng nhiệt xác định được sẽ là tổng các hiệu ứng nhiệt của các phản ứng đó và việc cân đối vật chất lúc cuối sẽ không đơn giản.

• Nó phải là **hoàn toàn** để tiến độ phản ứng cực đại có thể suy ra được từ thành phần của hỗn hợp phản ứng ban đầu.

• Nó phải **nhanh** để sự thất thoát nhiệt thường khó tránh khỏi nhưng chậm và do đó bỏ qua được.

Chỉ có một số ít phản ứng đạt đủ các tiêu chí trên. Đó là những trường hợp phản ứng oxi hóa bằng đioxi. Nhiệt của phản ứng oxi hóa thường lớn (hàng trăm $kJ.mol^{-1}$) và có thể được xác định với độ chính xác cao (0,01%).

Những phản ứng đốt cháy mà nhiên liệu là khí thường được thực hiện dưới áp suất không đổi trong các *nhiệt lượng kế ngọn lửa:* đó là những hệ mở, theo chế độ ổn định (*hình* 15); nguyên tắc đo rất phức tạp.



H.15. *Nhiệt lượng kế ngọn lửa dùng để đo nhiệt đốt cháy các chất khí ở áp suất không đổi.*

Áp dụng 3

Đốt cháy một khối lượng metanol lỏng m = 0,4867g trong một nhiệt lượng kế đoạn nhiệt. Khi có mặt một lượng dư oxi, phản ứng xảy ra hoàn toàn và chỉ tạo ra khí cacbonic và nước lỏng.

Giá trị ban đầu về nhiệt dung đẳng tích của hệ (gồm hỗn hợp trước phản ứng và nhiệt lượng kế) ký hiệu là $\mathscr{C}_V$:

$$\mathscr{C}_V = 5,580.10^3\ J.K^{-1}$$

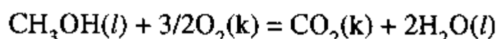
Trong quá trình phản ứng, nhiệt độ của hệ chuyển từ 23,56° C đến 25,54° C.

Lập phương trình cân bằng của phản ứng và xác định entanpi đốt cháy chuẩn tương ứng.

Dữ kiện: khối lượng mol của metanol:

$$M(CH_3OH) = 32,04\ g.mol^{-1}.$$

• Phương trình cân bằng:



$$CH_3OH(l) + 3/2O_2(k) = CO_2(k) + 2H_2O(l)$$

• Chia quá trình thực thành hai giai đoạn sau:

trạng thái đầu $(T_1; \xi_1 = 0)$ —(α) nung nóng không phản ứng→ trạng thái trung gian $(T_2; \xi_1 = 0)$

trạng thái trung gian $(T_2; \xi_1 = 0)$ —(β) phản ứng ở nhiệt độ không đổi→ trạng thái cuối $(T_2; \xi_2)$

$$\Delta U_\alpha = \mathscr{C}_V.(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U_\beta = Q_{rV}(T_2).(\xi_2 - \xi_1) \approx \Delta_r U^0(T_2).(\xi_2 - \xi_1)$$

Vì nhiệt lượng kế là đoạn nhiệt và quá trình là đẳng tích nên biến thiên nội năng của hệ bằng không:

$$\Delta U_{1\to 2} = \Delta U_\alpha + \Delta U_\beta = 0$$

Xác định ξ_2: vì phản ứng là hoàn toàn nên ξ_2 bằng ξ_{max}; vì hỗn hợp ban đầu là không hợp thức nên ξ_{max} được xác định dựa vào lượng ban đầu của chất bị thiếu là metanol:

$$\xi_{max} = m / M(CH_3OH) = 0,4867 / 32,04$$

Suy ra giá trị của $\Delta_r U^0(T_2)$:

$$\Delta_r U^0(T_2) \approx \frac{-\mathscr{C}_V.(T_2 - T_1)}{m}.M(CH_3OH) = -727,3\ kJ.mol^{-1}$$

• Để xác định $\Delta_r H^0(T_2)$ trước hết phải tính $\sum_{i\,khí}(\nu_i)$: với phản ứng này và có kể đến trạng thái vật lý của các hợp phần thì : $\sum_{i\,khí}(\nu_i) = -\frac{1}{2}$. Vậy :

$$\boldsymbol{\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r U^0(T_2) - R.T_2/2 = -728,6\ kJ.mol^{-1}}$$

<u>*Chú thích:*</u> *Vì các entanpi của phản ứng thay đổi ít theo nhiệt độ và biến thiên nhiệt độ $(T_2 - T_1)$ là nhỏ nên $\Delta_r H^0$ thực tế có cùng một giá trị ở cả hai nhiệt độ này.*

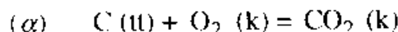
▶ **Để tập luyện: BT 7, 13 và 19.**

6.2. Xác định bằng tính toán

Không phải là lúc nào cũng xác định được $\Delta_r H^0$ và $\Delta_r U^0$ bằng thực nghiệm vì cần thỏa mãn các điều kiện đã nêu ở *mục* 5.1.4; đó cũng là khi phản ứng nghiên cứu xảy ra ở nhiệt độ cao, việc xác định thực nghiệm khó chính xác, thậm chí không xác định được. Những tính chất của hàm trạng thái cho phép ta *tính* được $\Delta_r H^0$ (và $\Delta_r U^0$) từ những entanpi của những phản ứng đã biết.

6.2.1. Ví dụ

■ Ở dưới 900^0C, phản ứng đốt cháy cacbon chỉ tạo ra cacbon đioxit (nếu đioxi không thiếu so với cacbon) theo phương trình phản ứng (α):

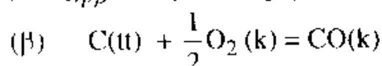


$$(\alpha) \qquad C\ (tt) + O_2\ (k) = CO_2\ (k)$$

Người ta đã xác định (theo phương pháp nêu ở trên) $\Delta_{r\alpha} H^0$ ở 298K:

$$\Delta_{r\alpha} H^0 = -393{,}51\ kJ.mol^{-1}$$

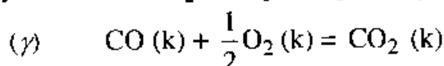
• Ngược lại, khi thiếu oxi, phản ứng tạo ra hỗn hợp cacbon đioxit CO_2 và cacbon monoxit CO mà tỷ lệ CO tăng khi tăng nhiệt độ. Vậy không thể xác định bằng thực nghiệm $Q_{rp\beta}$ cho phản ứng (β):



$$(\beta) \qquad C(tt) + \frac{1}{2}O_2\ (k) = CO(k)$$

Trong thực tế không tạo ra được CO hoặc CO không phải là sản phẩm chính ở nhiệt độ mà ta có thể tiến hành đo đạc; việc đo không thực hiện được ở những nhiệt độ mà CO là sản phẩm duy nhất của sự oxi hóa cacbon.

• Ngược lại, có thể điều chế CO theo những phản ứng khác và có thể thực hiện việc đốt cháy CO thành CO_2 theo phương trình phản ứng (γ):



$$(\gamma) \qquad CO\ (k) + \frac{1}{2}O_2\ (k) = CO_2\ (k)$$

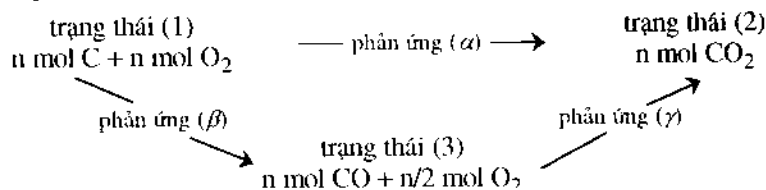
Người ta đã xác định được $\Delta_{r\gamma} H^0$ ở 298 K:

$$\Delta_{r\gamma} H^0 = -282{,}99\ kJ.mol^{-1}$$

■ Chú ý là phản ứng (α) có thể coi như là tổng của các phản ứng (β) và (γ):

$$(\alpha) = (\beta) + (\gamma)$$

Ta xét chu trình các biến đổi sau, khi mọi phản ứng đều xảy ra ở cùng một áp suất và cùng nhiệt độ $T_1 = 298$ K:



Chu trình này cho biết biến đổi 1 → 2 có thể coi như tổng các biến đổi 1 → 3 và 3 → 2. Vì *H* là một hàm trạng thái nên các biến thiên của nó không phụ thuộc vào đường đi; vậy:

$$\Delta H_{1\to2} = \Delta H_{1\to3} + \Delta H_{3\to2}$$

Mà $\Delta H_{1\to2} = n.\Delta_{\alpha} H^0(T_1)$; $\Delta H_{1\to3} = n.\Delta_{\beta} H^0(T_1)$; $\Delta H_{3\to2} = n.\Delta_{\gamma} H^0(T_1)$

Do đó: $\Delta_{r\alpha} H^0(T_1) = \Delta_{r\beta} H^0(T_1) + \Delta_{r\gamma} H^0(T_1)$

Ta suy ra: $\Delta_{r\beta} H^0(T_1)$:

$$\Delta_{r\beta} H^0(T_1) = \Delta_{r\alpha} H^0(T_1) - \Delta_{r\gamma} H^0(T_1) = -110{,}52\ kJ.mol^{-1}$$

6.2.2. Khái quát hóa : định luật Hess

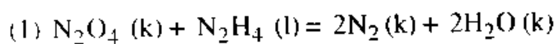
Kết quả tính toán ở ví dụ trên suy từ tính chất của hàm trạng thái H ; vì vậy có thể khái quát như sau:

Định luật Hess:

Nếu phương trình cân bằng của một phản ứng có thể viết dưới dạng một tổ hợp tuyến tính của nhiều phương trình cân bằng khác thì entanpi chuẩn của phản ứng này ở nhiệt độ *T* có thể thu được từ những entanpi chuẩn của các phản ứng khác ở cùng nhiệt độ *T* bằng việc tổ hợp các hệ số các phương trình.

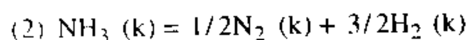
Áp dụng 4

Xác định entanpi chuẩn $\Delta_1 H^0$ *ở* 298 K *của phản ứng* (1) *giữa dinitơ tetraoxit và hydrazin:*



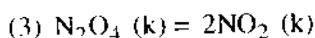
(1) N_2O_4 (k) + N_2H_4 (l) = $2N_2$ (k) + $2H_2O$ (k)

biết entanpi chuẩn của các phản ứng sau ở 298 K:



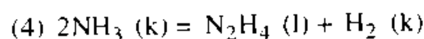
(2) NH_3 (k) = $1/2N_2$ (k) + $3/2H_2$ (k)

$\Delta_2 H^0$ = +46,19 kJ.mol^{-1}



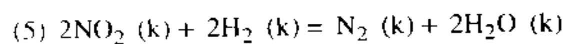
(3) N_2O_4 (k) = $2NO_2$ (k)

$\Delta_3 H^0$ = +58,04 kJ.mol^{-1}



(4) $2NH_3$ (k) = N_2H_4 (l) + H_2 (k)

$\Delta_4 H^0$ = +142,80 kJ.mol^{-1}



(5) $2NO_2$ (k) + $2H_2$ (k) = N_2 (k) + $2H_2O$ (k)

$\Delta_5 H^0$ = −551,36 kJ.mol^{-1}

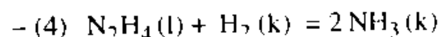
Có thể thu được phương trình (1) bằng việc tổ hợp hợp lý các phương trình đã cho:



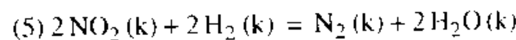
2 × (2) 2 NH_3 (k) = N_2 (k) + 3 H_2 (k)



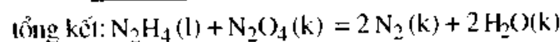
(3) N_2O_4 (k) = 2 NO_2 (k)



− (4) N_2H_4 (l) + H_2 (k) = 2 NH_3 (k)



(5) 2 NO_2 (k) + 2 H_2 (k) = N_2 (k) + 2 H_2O (k)



tổng kết: N_2H_4 (l) + N_2O_4 (k) = 2 N_2 (k) + 2 H_2O(k)

Sự tổ hợp 2 × (2) + (3) − (4) + (5) là thích hợp: theo định luật Hess ta có thể suy ra rằng entanpi chuẩn phản ứng của phản ứng (1) là:

$$\Delta_1 H^0 = 2\Delta_2 H^0 + \Delta_3 H^0 - \Delta_4 H^0 + \Delta_5 H^0$$

$$= -543{,}74 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Phản ứng này phát nhiều nhiệt nên được dùng để phóng tên lửa.

▶ **Để tập luyện: BT 2 và 3.**

7 Bảng các đại lượng chuẩn

Số các phản ứng hóa học là không giới hạn. Không thể lập một bảng của tất cả các nhiệt phản ứng. Cách thức đưa ra ở trên cho phép ta giảm bớt được số những dữ liệu cần thiết: mọi chất hóa học về hình thức đều có thể điều chế được từ những đơn chất tương ứng; vì vậy mà người ta đã quyết định lập ra một bảng các dữ kiện tương ứng.

7.1. Phản ứng tạo thành chuẩn *(Réaction standard de formation)*

Phản ứng tạo thành chuẩn (phản ứng chuẩn để tạo thành) một chất hóa học ở nhiệt độ *T* và ở trạng thái vật lý xác định là phản ứng trong đó *một* mol chất đó ở trạng thái chuẩn của nó được tạo thành từ các đơn chất tương ứng với các nguyên tố tạo ra chất đó; mỗi đơn chất đều phải ở trạng thái chuẩn quy chiếu của nguyên tố ở nhiệt độ *T*.

Ví dụ:

• C (graphit) + O_2 (k) = CO_2 (k) là phản ứng tạo thành chuẩn của CO_2 (k) ở mọi nhiệt độ, vì dù ở nhiệt độ nào thì những trạng thái chuẩn quy chiếu của các nguyên tố cacbon và oxi đều là cacbon graphit và đioxi được coi như một khí lý tưởng.

• NO (k) + 1/2 O_2 (k) = NO_2 (k) không phải là phản ứng tạo thành chuẩn của NO_2 (k) vì NO không phải là một đơn chất.

• C (graphít) + O (k) = CO (k) không bao giờ là phản ứng chuẩn tạo thành CO (k) vì đơn chất monooxi O không bao giờ là trạng thái chuẩn quy chiếu của nguyên tố oxi.

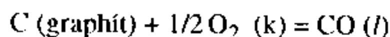
Dữ kiện về nhiệt độ *T* có thể có tầm quan trọng nếu phản ứng liên quan đến những nguyên tố mà trạng thái chuẩn quy chiếu của nó phụ thuộc vào *T*.

• 2Fe (α) + 3/2 O_2 (k) = Fe_2O_3 (tt) là phản ứng tạo thành chuẩn của sắt (III) oxit ở 298 K vì Fe (α) là trạng thái chuẩn quy chiếu của nguyên tố sắt. Nhưng nó không còn là chuẩn nữa khi nhiệt độ là 1900 K, vì nhiệt độ đó lớn hơn nhiệt độ nóng chảy của sắt ở 1 bar (T_{nc} = 1809 K).

2Fe (l) + 3/2 O_2 (k) = Fe_2O_3 (tt) ở T > T_{nc} là phản ứng tạo thành chuẩn của Fe_2O_3 (tt).

Định nghĩa về phản ứng tạo thành chuẩn không áp đặt một liên hệ nào giữa nhiệt độ và trạng thái vật lý của chất *được tạo thành*.

• Ở 298 K cacbon oxit là một khí; ở áp suất chuẩn 1 bar nó chỉ hóa lỏng khi nhiệt độ thấp hơn hoặc bằng 81,5 K : ở 298 K và áp suất 1 bar chất lỏng đó không bền mà hóa hơi tức thời. Tuy nhiên, có thể định nghĩa phản ứng tạo thành chuẩn của CO (l) ở 298 K theo:



C (graphít) + 1/2 O_2 (k) = CO (*l*)

▶ **Để tập luyện: BT 4.**

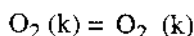
7.2. Entanpi tạo thành chuẩn

Entanpi chuẩn của phản ứng tạo thành chuẩn một chất hóa học X ở một nhiệt độ T và ở một trạng thái vật lý xác định là entanpi tạo thành chuẩn của chất đó. Đại lượng này được ký hiệu là $\Delta_f H^0$ với chỉ số *f* có nghĩa là sự tạo thành (formation).

Theo định nghĩa này, entanpi tạo thành chuẩn của một đơn chất tương ứng với trạng thái chuẩn quy chiếu của một nguyên tố thì bằng không.

Ví dụ:

• Phương trình cân bằng tạo thành chuẩn của đioxi lý tưởng, ở mọi nhiệt độ, là:

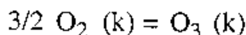


$$O_2\,(k) = O_2\,(k)$$

Đó là một đồng nhất thức do đó entanpi tạo thành chuẩn của O_2 bằng không ở mọi nhiệt độ.

$$\forall T,\ \Delta_f H^0\,(O_2, k) = 0$$

• Phương trình cân bằng tạo thành chuẩn của trioxi (hay ozon) khí lý tưởng, ở mọi nhiệt độ, là:



$$3/2\ O_2\,(k) = O_3\,(k)$$

$\Delta_f H^0(O_3,\ k) \neq 0$ vì tuy O_3 là một đơn chất nó không phải là trạng thái chuẩn quy chiếu của nguyên tố oxi.

Các entanpi tạo thành chuẩn của nhiều chất nguyên chất ở 298 K được lập thành bảng (*xem hình* 16). Số liệu về nhiệt dung mol chuẩn đẳng áp được ghi thêm vào bảng để dùng khi cần phải tính toán ở những nhiệt độ khác.

Chất nguyên chất	$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	C_p^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})
Na(tt)	0	28,41
Na(k)	107,5	20,79
Na_2O (tt)	-415,9	68,2
N_2 (k)	0	29,12
N(k)	472,7	20,79
NO(k)	90,37	29,86
NH_3 (k)	-46,19	35,66

H.16. *Entanpi tạo thành chuẩn và nhiệt dung mol chuẩn ở áp suất không đổi của một số chất nguyên chất ở* 298,15 K.

Chú ý rằng C_p^0 luôn luôn dương còn $\Delta_r H^0$ có thể dương, âm hoặc bằng không.

Chú thích:

Không nên nhầm entanpi mol chuẩn H_m^0 của một chất với entanpi tạo thành chuẩn $\Delta_f H^0$ của nó; ví dụ về một đơn chất làm rõ sự khác nhau này.

Xét trường hợp khí đioxi : entanpi tạo thành chuẩn của nó bằng không ở mọi nhiệt độ:

$$\forall T,\ \Delta_f H^0\,(O_2, k) = 0$$

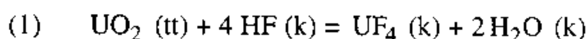
Bây giờ xét entanpi mol chuẩn của $O_2\,(k)$ ở hai nhiệt độ T_1 và T_2. Gọi C_p^0 là nhiệt dung mol chuẩn ở áp suất không đổi của đioxi, ta có:

$$H_m^0(O_2, k, T_2) - H_m^0(O_2, k, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p^0(T).dT$$

7.3. Biểu thức của entanpi chuẩn của phản ứng từ các entanpi tạo thành chuẩn của các chất

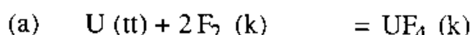
Ta chỉ ra rằng một phản ứng có thể phân tích ra thành nhiều phản ứng tạo thành các hợp phần.

Ví dụ: Xét phản ứng sau, xảy ra trong quá trình điều chế kim loại uran từ oxit UO_2 của nó:

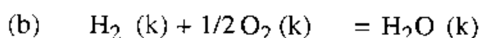


(1) $UO_2\,(tt) + 4\,HF\,(k) = UF_4\,(k) + 2\,H_2O\,(k)$

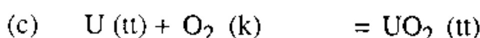
Viết phương trình phản ứng tạo thành chuẩn của mỗi hợp phần trong phản ứng trên:



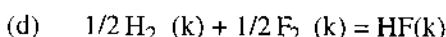
(a) $U\,(tt) + 2\,F_2\,(k) = UF_4\,(k)$



(b) $H_2\,(k) + 1/2\,O_2\,(k) = H_2O\,(k)$



(c) $U\,(tt) + O_2\,(k) = UO_2\,(tt)$



(d) $1/2\,H_2\,(k) + 1/2\,F_2\,(k) = HF(k)$

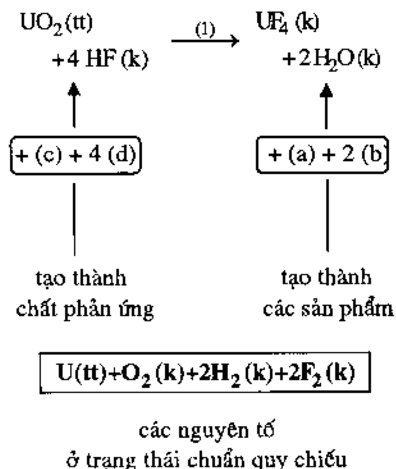
Dễ dàng xác minh (*hình* 17) rằng phương trình (1) có thể thu được bằng tổ hợp các phương trình trên:

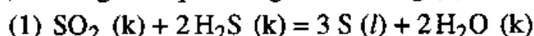
$$(1) = (a) + 2.(b) - 1.(c) - 4.(d)$$

Các hệ số có trong tổ hợp này là những hệ số hợp thức đại số của các chất có trong phương trình (1).

Kết quả trên có thể khái quát được vì nó biểu thị một nguyên lý chung là nguyên lý bảo toàn các nguyên tử trong quá trình phản ứng hóa học:

Mọi phương trình phản ứng đều có thể viết được ở dạng tổng các phương trình phản ứng tạo thành mỗi hợp phần với các hệ số hợp thức đại số tương ứng.





các nguyên tố ở trạng thái chuẩn quy chiếu

H.17. *Biểu đồ này cho thấy phản ứng (1) là tổ hợp của các phản ứng tạo thành các hợp phần của nó.*

Định luật Hess cho phép suy ra từ đó một hệ quả về năng lượng:

Entanpi chuẩn của phản ứng bằng tổng các entanpi tạo thành chuẩn của mỗi hợp phần với các hệ số hợp thức đại số tương ứng.

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i . \Delta_f H_i^0(T) \qquad \text{(VII.29)}$$

Vì các entanpi tạo thành chuẩn đã được lập thành bảng nên công thức này được dùng trong thực tế để tính toán entanpi chuẩn của phản ứng.

Áp dụng 5

Để điều chế lưu huỳnh từ hiđro sunfua lấy từ khí tự nhiên, người ta cho khí hiđro sunfua phản ứng với khí lưu huỳnh đioxit, thu được lưu huỳnh lỏng và hơi nước.

1) *Viết phương trình phản ứng cân bằng và, dựa vào các dữ kiện, tính entanpi chuẩn của phản ứng ở* 298 K.

2) *Tại sao entanpi tạo thành chuẩn của lưu huỳnh lỏng lại khác không?*

Dữ kiện: $\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1}) *ở* 298 K :

SO_2 (k) : –296,8 ; H_2O (k) = –241,8

H_2S (k) : –20,6 ; S (l) = +11,8.

1) Phương trình phản ứng đã cân bằng (1) là:

(1) SO_2 (k) + 2 H_2S (k) = 3 S (*l*) + 2 H_2O (k)

Áp dụng biểu thức **(VII.29)** ta được:

$$\Delta_r H_1^0 = -1.\Delta_f H^0(SO_2;k) - 2.\Delta_f H^0(H_2S;k) + 3.\Delta_f H^0(S;l) + 2.\Delta_f H^0(H_2O;k) = -110{,}2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Phản ứng là phát nhiệt, điều đó giải thích tại sao lưu huỳnh là lỏng và nước là hơi.

2) Ở 25°C và 1 bar, pha bền của đơn chất lưu huỳnh là lưu huỳnh tinh thể (chính xác hơn: tinh thể lưu huỳnh dạng α); ở nhiệt độ này trạng thái chuẩn quy chiếu của nguyên tố lưu huỳnh là lưu huỳnh α ; vì vậy đơn chất S(*l*) có entanpi tạo thành chuẩn khác không.

▶ **Để tập luyện: BT 5 và 7.**

8 Cấu trúc và Nhiệt hóa học

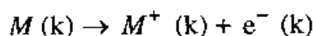
8.1. Sự tạo thành các ion

8.1.1. Sự ion hóa

Ta nhắc lại khái niệm ion hóa đã nêu ở *chương* 2.

Ion hóa là quá trình thu được các *cation* từ các nguyên tử, các phân tử hay các ion khí bằng cách mất một electron.

Theo định nghĩa, năng lượng ion hóa một chất M là năng lượng *tối thiểu* cần cung cấp cho M trong quá trình ion hóa:



$$M\,(k) \rightarrow M^+\,(k) + e^-\,(k)$$

Năng lượng ion hóa một chất, ký hiệu là E_{i1}, có thể được xác định bằng thực nghiệm từ phổ khối khi đo hiệu điện thế gia tốc chùm electron gây ion hóa phân tử hay nguyên tử: đại lượng này được gọi là *thế ion hóa* V_{ion} của M (*hình* 18).

Đại lượng $N_A.e.V_{ion}$, thường được gọi là năng lượng ion hóa của M, chính là nội năng ion hóa chuẩn của chất M ở 0 K, ký hiệu là $\Delta_{ion}U^0(0)$: nó biểu thị nội năng phản ứng của quá trình giả định vì không có một khí nào tồn tại ở 0 K.

$$\Delta_{ion}U^0(0) = N_A.e.V_{ion}$$

Entanpi chuẩn và nội năng chuẩn của quá trình liên hệ nhau theo biểu thức **(VII.27)** :

$$\Delta_r H^0 - \Delta_r U^0 = \sum_{i,\,khí} (\nu_i).R.T = +R.T$$

Ở 0 K thì hai đại lượng này trùng nhau !

Bây giờ ta biểu thị entanpi ion hóa chuẩn của chất M ở nhiệt độ T. Theo định luật Kirchhoff:

$$\Delta_{ion}H^0(T) - \Delta_{ion}H^0(0) = \int_0^T \sum_i \nu_i.C^0_{pi}(\lambda).d\lambda$$

Đại lượng $\sum_i \nu_i.C^0_{pi}$ bằng 5/2 R khi coi rằng M và M^+ có cùng một nhiệt dung mol và electron khí được coi như một khí lý tưởng một nguyên tử.

Vậy:

$$\Delta_{ion}H^0(T) - \Delta_{ion}H^0(0) = 5/2\,R.T$$

Hiệu $\Delta_r H^0(T) - \Delta_r H^0(0)$ có giá trị cỡ 6 kJ.mol^{-1} ở 300 K và 19 kJ.mol^{-1} ở 1000 K; năng lượng ion hóa nói chung là lớn hơn 500 kJ.mol^{-1}. Nếu bỏ qua 5/2 RT trước $N_A.e.V_i$ sẽ kéo theo một sai số nhỏ hơn 1% ở nhiệt độ thường. Ta chấp nhận rằng:

Entanpi ion hóa chuẩn của chất *M* ở nhiệt độ *T* thực tế bằng nội năng chuẩn ở 0 K của quá trình ion hóa:



$$\mathbf{M\,(k) \rightarrow M^+\,(k) + e^-\,(k)}$$

$$\Delta_{ion}H^0(T) \approx \Delta_{ion}U^0(0) = N_A.e.V_{ion} = E_{i1} \qquad \textbf{(VII.30)}$$

Chất	Công thức	V_{ion}	$\Delta_{ion}U^0$
Nguyên tử			
	H	13,6	1312
	Na	5,1	492
	K	4,3	415
	C	11,3	1090
	N	14,5	1399
	O	13,6	1312
Phân tử			
	H_2	15,43	1489
	F_2	15,7	1520
	O_2	12,06	1164
	Cl_2	11,48	1108
	H_2O	12,61	1217
	CO	14,01	1352
	CO_2	13,77	1329
metan	CH_4	12,70	1225
etan	C_2H_6	11,52	1112
etylen	C_2H_4	10,45	1008
axetylen	C_2H_2	11,40	1100
benzene	C_6H_6	9,25	892
amoniac	NH_3	10,19	983
Gốc			
	CH_3	9,84	949
	CH_2	10,40	1003
	CH	11,13	1074
	C_2H_5	8,4	810
	NH_2	11,4	1100
	NH	13,10	1264

Hình 18. *Các dữ kiện về ion hóa thứ nhất của một số chất: nguyên tử, phân tử, gốc. Thế* V_{ion} *tính theo von và năng lượng ion hóa* $\Delta_{ion}U^0$ *theo* kJ.mol^{-1}.

Chú thích:

Một chất M có thể bị ion hóa kế tiếp:

Quá trình M (k) $\rightarrow M^{+}$ (k) + e^{-} (k) *gọi là ion hóa thứ nhất của M ;*

quá trình M^{+} (k) $\rightarrow M^{2+}$ (k) + e^{-} (k) *gọi là ion hóa thứ hai của M, v.v...*

Những năng lượng tương ứng được ký hiệu là E_{i1}, E_{i2}, ..., E_{in} *và tăng theo n.*

Những biến đổi E_{in} đối với một nguyên tử đã xét ở các *chương* 2 và 3.

8.1.2. Sự gắn kết electron

Ta hiểu sự *gắn kết electron* là sự tạo thành các *anion* từ các nguyên tử, các phân tử hay các ion khí bằng cách gắn kết *một* electron.

Entanpi gắn kết electron chuẩn ở nhiệt độ *T* thực tế trùng với nội năng chuẩn ở 0 K của quá trình này :



$$M\text{ (k)} + e^{-}\text{ (k)} \rightarrow M^{-}\text{ (k)} \qquad \Delta_{gk}H^{0}(T) \approx \Delta_{gk}U^{0}(0) = A_{1}$$

Theo định nghĩa, *ái lực electron* E_{ae} của một chất là ngược với nội năng chuẩn của phản ứng gắn kết electron để chuyển chất *M* thành ion M^{-}.

Hoặc nói cách khác:

***Ái lực electron* E_{ae} của chất *M* bằng nội năng chuẩn ở 0 K của quá trình ion hóa:**



$$M^{-}\text{ (k)} \rightarrow M\text{ (k)} + e^{-}\text{ (k)} \qquad E_{ae} = \Delta_{ion}U^{0}(0) \qquad \text{(VII.31)}$$

Ví dụ :

• Ái lực electron của nguyên tử clo là ngược với nội năng chuẩn của quá trình sau:



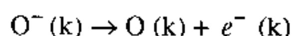
$$Cl\text{ (k)} + e^{-}\text{ (k)} \rightarrow Cl^{-}\text{ (k)}$$

Nó cũng chính là nội năng ion hóa chuẩn của ion clorua theo:



$$Cl^{-}\text{ (k)} \rightarrow Cl\text{ (k)} + e^{-}\text{ (k)}$$

• Ái lực electron của nguyên tử oxi là nội năng chuẩn của quá trình:



$$O^{-}\text{ (k)} \rightarrow O\text{ (k)} + e^{-}\text{ (k)}$$

• Ái lực electron của ion O^{-} là nội năng chuẩn của quá trình tổng cộng:



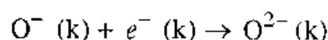
$$O^{2-}\text{ (k)} \rightarrow O^{-}\text{ (k)} + e^{-}\text{ (k)}$$

Giá trị ái lực electron E_{ae} của một số chất nêu ở *hình* 19.

Các chất	E_{ae} (kJ.mol^{-1})
H	72
B	28
C	122
N	–7
O	141
O^{-}	–851
F	329
Cl	350
Br	326
I	296

Hình 19. *Ái lực electron của một số chất.*

E_{ae} ngược với nội năng chuẩn của sự gắn kết electron ở 0 K. Giá trị âm của E_{ae} của ion O^{-} thể hiện sự tồn tại lực đẩy tĩnh điện mạnh của quá trình sau:



$$O^{-}\text{ (k)} + e^{-}\text{ (k)} \rightarrow O^{2-}\text{ (k)}$$

8.2. Chuyển trạng thái

Nhắc lại một vài kết quả liên quan đến sự chuyển trạng thái.

■ Mọi chất nguyên chất, tùy theo những điều kiện về nhiệt độ và áp suất, có thể tồn tại ở một trong ba trạng thái: tinh thể, lỏng hay hơi (*hình* 20). Một số chất có thể tồn tại dưới nhiều dạng tinh thể khác nhau. Sự chuyển từ một trạng thái vật lý này sang trạng thái khác gọi là sự chuyển trạng thái vật lý (hay chuyển pha) (*hình* 21).

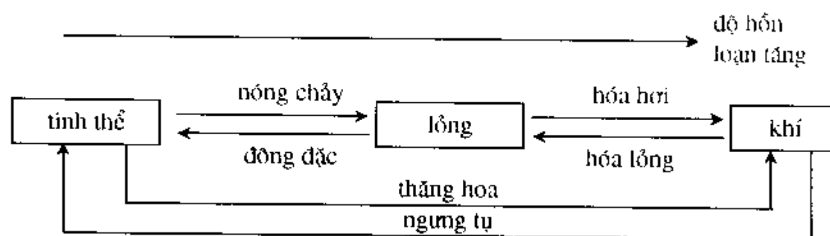
■ **Ở áp suất không đổi thì sự chuyển trạng thái thực hiện ở một nhiệt độ không đổi.**

■ **Sự chuyển ở áp suất không đổi và nhiệt độ không đổi một pha trật tự sang một pha kém trật tự hơn là thu nhiệt. Lượng nhiệt trong quá trình chuyển trạng thái đẳng áp và đẳng nhiệt bằng biến thiên entanpi của hệ thực hiện sự chuyển trạng thái đó.**

Người ta gọi đó là *ẩn nhiệt chuyển trạng thái* hoặc *entanpi chuyển trạng thái.*

Trạng thái	Mật độ phân tử	Khoảng cách trung bình của các phân tử	Năng lượng tương tác / năng lượng chuyển động nhiệt	Hệ quả
khí	rất nhỏ	rất lớn	<< 1	trạng thái phân tán rất hỗn loạn, không có dạng và thể tích riêng
lỏng	rất lớn	rất nhỏ	≈ 1	trạng thái ngưng tụ, hỗn loạn không có dạng riêng nhưng có thể tích xác định
tinh thể	rất lớn	rất nhỏ	>> 1	trạng thái ngưng tụ, có trật tự với dạng và thể tích xác định

H.20. *Những đặc trưng của các trạng thái của vật chất.*



H.21. *Những kiểu chuyển trạng thái khác nhau.*

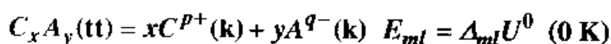
Biết các entanpi chuyển trạng thái ta có thể tính những đại lượng (của) phản ứng, tương ứng với những trạng thái vật lý khác nhau của một hợp phần. Tuy nhiên, ngược với entanpi phản ứng, entanpi chuyển trạng thái có thể phụ thuộc vào áp suất, đặc biệt khi một pha trong đó là khí. *Hình* 22 cho biết entanpi mol chuyển trạng thái của một số chất nguyên chất ở áp suất 101325 Pa; những giá trị của entanpi và nhiệt độ chuyển pha ở áp suất chuẩn p^0 = 100 000 Pa thường rất gần với những giá trị nêu ở bảng này.

▶ **Để tập luyện: BT 9 và 18.**

8.3. Năng lượng mạng lưới của tinh thể ion

Xét tinh thể ion gồm những cation C^{q+} và anion A^{q-}. Công thức của nó rút ra trực tiếp từ tính trung hòa điện tổng quát của vật chất: C_xA_y.

Theo định nghĩa, *năng lượng mạng lưới* của một tinh thể ion là nội năng chuẩn của phản ứng ở 0 K mà một mol tinh thể bị phân ly thành các ion thành phần, *ở trạng thái khí và không tương tác với nhau*, theo phương trình cân bằng sau:



$$C_xA_y(\text{tt}) = xC^{p+}(\text{k}) + yA^{q-}(\text{k}) \quad E_{ml} = \Delta_{ml}U^0 \ (0\text{ K})$$

Với một sai số tương đối nhỏ hơn 1% thì ta có thể coi như nhau các đại lượng $\Delta_r U^0$ (0 K) và $\Delta_r H^0$ (298 K) của quá trình phân tán tinh thể thành các ion. Từ nay ta sẽ làm như vậy:

$$\Delta_{ml} H^0\ (T) \approx \Delta_{ml} U^0 (0\ K) = E_{ml}$$

Theo định nghĩa này thì năng lượng mạng lưới của một tinh thể ion là một đại lượng dương, vì các ion mang điện tích ngược nhau hút nhau nên cần phải chống lại lực hút này khi phân tán một tinh thể ion; độ lớn của năng lượng mạng lưới khoảng từ vài trăm đến vài nghìn $kJ.mol^{-1}$.

Ví dụ :

NaCl : $E_{ml} = +780\ kJ.mol^{-1}$; MgO : $E_{ml} = +3800\ kJ.mol^{-1}$.

Chú thích: Một số sách định nghĩa năng lượng mạng lưới là năng lượng của quá trình hình thành tinh thể từ những ion dạng khí của nó; với định nghĩa này thì E_{ml} là âm và ngược với đại lượng ta định nghĩa ở trên.

chất nguyên chất	T_{nc} (K)	ΔH^0_{nc} ($kJ.mol^{-1}$)
H_2	13,96	0,117
N_2	63,15	0,719
O_2	54,36	0,444
Cl_2	172,12	6,406
Br_2	265,90	10,573
I_2	386,75	15,52
Ag	1234	11,30
Na	370,95	2,601
H_2O	273,15	6,008
NH_3	195,40	5,652
CH_4	90,68	0,941
C_6H_6	278,65	10,59
CH_3OH	175,25	3,159

chất nguyên chất	T_{hh} (K)	ΔH^0_{hh} ($kJ.mol^{-1}$)
H_2	20,38	0,9163
N_2	77,35	5,586
O_2	90,18	6,820
Cl_2	239,05	20,410
Br_2	332,35	29,45
I_2	458,39	41,80
Ag	2436	250,63
Na	1156	98,01
H_2O	373,15	40,656
NH_3	239,73	23,351
CH_4	111,66	8,18
C_6H_6	353,25	30,8
CH_3OH	337,22	35,27

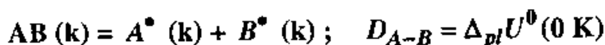
H.22. *Nhiệt độ và entanpi mol chuyển trạng thái (nóng chảy và hóa hơi) ở* 101,3 kPa *của một số chất nguyên chất.*

8.4. Năng lượng phân ly và năng lượng liên kết

8.4.1. Entanpi phân ly chuẩn của phân tử hai nguyên tử

Xét phân tử hai nguyên tử A – B (*hình* 23):

Theo định nghĩa, *năng lượng phân ly đồng ly* của liên kết *AB* là nội năng chuẩn của phản ứng giả định ở 0 K trong đó một mol phân tử ở trạng thái khí bị phân ly thành các *nguyên tử* $A^\bullet$ và $B^\bullet$, *ở trạng thái khí* và *không tương tác với nhau*, theo phương trình:



$$AB\ (k) = A^\bullet\ (k) + B^\bullet\ (k)\ ; \quad D_{A-B} = \Delta_{pl} U^0 (0\ K)$$

với D_{A-B} là dương.

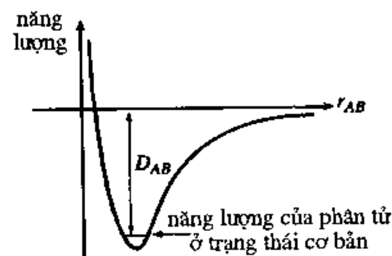
Năng lượng này có thể được xác định chính xác bằng cách đo quang phổ. Bây giờ ta tính entanpi phân ly ở nhiệt độ T : ở 0 K, $\Delta_r H^0$ và $\Delta_r U^0$ luôn luôn trùng nhau. Ta biểu thị $\Delta_{pl} H^0(T)$ bằng cách dùng những giá trị C_p^0 đặc trưng của các phân tử một nguyên tử và hai nguyên tử:

$$\Delta_{pl} H^0(T) - \Delta_{pl} H^0(0) = \int_0^T \sum_i \nu_i . C_{pi}(\lambda).d\lambda \approx [2.(5R/2) - 7R/2].T$$

$$= 3\,R\,.\,T/2$$

Hiệu này, cỡ 3,7 $kJ.mol^{-1}$ ở 298 K và 12,5 $kJ.mol^{-1}$ ở 1000 K, đều có thể bỏ qua so với các năng lượng phân ly (cỡ hàng trăm $kJ.mol^{-1}$). Có thể khái quát kết quả này như sau:

Entanpi phân ly chuẩn *AB* ở nhiệt độ *T*, $\Delta_{pl} H^0(T)$, thực tế bằng năng lượng phân ly D_{A-B}.



H.23. *Năng lượng phân ly và thế năng tương tác.*

8.4.2. Entanpi phân ly chuẩn của một liên kết

Năng lượng phân ly đồng ly của liên kết *AB* bằng nội năng chuẩn của phản ứng giả định ở 0 K trong đó một mol phân tử ở trạng thái khí bị phân ly thành hai gốc $A^\bullet$ và $B^\bullet$ (ít nhất một trong số chúng là đa nguyên tử), *ở trạng thái khí và không tương tác với nhau*, theo phương trình:

$$AB\,(k) = A^\bullet\,(k) + B^\bullet(k) \qquad D_{A-B} = \Delta_{pl}U^0\ (0\ K)$$

Entanpi phân ly chuẩn của liên kết $A-B$, như ở trên, trùng với **năng lượng phân ly** D_{A-B}. Năng lượng phân ly liên kết $A-B$ phụ thuộc vào bản chất những nhóm *A* và *B*, tức là vào bản chất những nguyên tử liên kết trực tiếp và vào số đôi electron góp chung, và còn vào những nguyên tử còn lại trong phân tử.

<u>*Ví dụ :*</u> Xét sự phân ly một liên kết O–H trong các phản ứng sau:



$$HO-H = HO^\bullet + H^\bullet \qquad H-O^\bullet = H^\bullet + O^\bullet$$

Entanpi phân ly liên kết O–H là 492 $kJ.mol^{-1}$ trong phân tử nước và là 428 $kJ.mol^{-1}$ trong gốc $HO^\bullet$.

8.4.3. Năng lượng liên kết

Khái niệm năng lượng liên kết suy ra từ mô hình liên kết cộng hóa trị định vị (*xem chương* 4) : trong mô hình này, những đặc trưng của liên kết hóa học giữa hai nguyên tử *X* và *Y* (khoảng cách cân bằng giữa các hạt nhân, năng lượng phân ly, momen lưỡng cực,...) chỉ phụ thuộc bản chất các nguyên tử và số liên kết tham gia.

Entanpi (hay năng lượng) của liên kết *XY*, ký hiệu là E_{XY} hay D_{XY}, là giá trị trung bình của các entanpi (hay năng lượng) phân ly liên kết này tính cho toàn bộ các hợp chất có liên kết này.

Ví dụ:

Entanpi (hay năng lượng) liên kết O–H, ký hiệu là E_{O-H}, là trung bình các entanpi (hay năng lượng) phân ly liên kết này trong phân tử nước, trong gốc OH, trong metanol CH_3OH ...

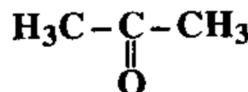
Các bảng cho ta: $E_{O-H} = 463\ kJ.mol^{-1}$.

Nói chung đây là những giá trị đã được lập bảng (*xem hình 23 ở chương* 4). Khái niệm năng lượng liên kết này rất có ích vì nó cho phép ước lượng những năng lượng phản ứng xuất phát từ việc phân tích những thay đổi cấu trúc kèm theo phản ứng.

8.4.4. Nhiệt phản ứng và năng lượng liên kết

Phản ứng trong đó một *phân tử khí* bị phân hủy hoàn toàn thành các *nguyên tử của nó ở trạng thái khí* gọi là *phản ứng nguyên tử hóa*.

Để nguyên tử hóa cần phải phá vỡ đồng ly mọi liên kết có trong phân tử; vậy entanpi nguyên tử hóa là tổng những entanpi phân ly liên kết trong phân tử. Để tính entanpi nguyên tử hóa một phân tử cần phải xác định các liên kết có trong phân tử do đó phải viết công thức phân tử ở dạng khai triển trong mặt phẳng (công thức Lewis).



H.24. *Công thức khai triển của phân tử propanon.*

Ví dụ: Tính năng lượng nguyên tử hóa propanon $(CH_3)_2CO$. Phương trình phản ứng:



$$(CH_3)_2CO\ (k) = 3C\ (k) + 6H\ (k) + O\ (k)$$

Công thức khai triển của propanon nêu ở *hình* 24; Để nguyên tử hóa cần phải phá sáu liên kết C–H, hai liên kết đơn C–C và một liên kết kép C=O. Vậy:

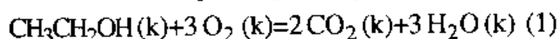
$$\Delta_{nth}H^0 = 6E_{C-H} + 2E_{C-C} + E_{C=O}.$$

Theo các giá trị trong *hình* 23 ở *chương* 4 ta có:

$$\Delta_{nth}H^0 = 6.415 + 2.345 + 743 = 3923\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

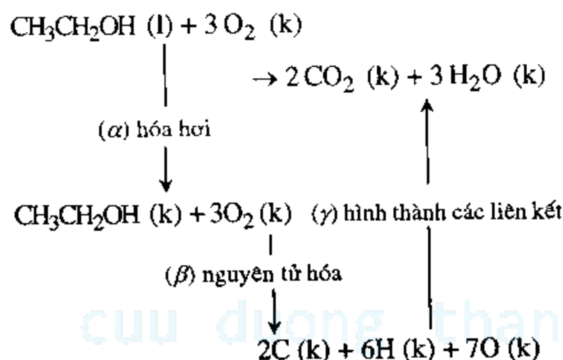
Áp dụng 6

Dùng các entanpi liên kết để xác định entanpi phản ứng và so sánh nó với giá trị thực nghiệm: xét sự đốt cháy etanol lỏng thành cacbon dioxit và hơi nước theo phương trình phản ứng (1):



$$CH_3CH_2OH\,(k) + 3\,O_2\,(k) = 2\,CO_2\,(k) + 3\,H_2O\,(k)\quad (1)$$

Xét sự hóa hơi etanol rồi nguyên tử hóa các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng trên và lập chu trình sau:



$$\Delta_{r1}H^0 = \Delta_{r\alpha}H^0 + \Delta_{r\beta}H^0 + \Delta_{r\gamma}H^0$$

Dùng các giá trị ở *hình* 23 *chương* 4 và

$$\Delta_{hh}H^0(C_2H_5OH) = 43{,}0\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

$E_{C=O} = 804\ \text{kJ.mol}^{-1}$ trong CO_2 ta thu được:

$$\Delta_{r\alpha}H^0 = \Delta_{hh}\ H^0\left(C_2H_5OH\right) = 43{,}0\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{r\beta}H^0 = 5E_{C-H} + E_{C-C} + E_{C-O} + E_{O-H} + 3E_{O=O}$$
$$= 5.415 + 345 + 356 + 463 + 3.498$$
$$= 4733\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{r\gamma}H^0 = -(4E_{C=O} + 6E_{O-H})$$
$$= -(4.804 + 6.463)$$
$$= -5994\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

vậy: $\Delta_{r1}H^0 = -1218\ \text{kJ.mol}^{-1}$

So sánh giá trị này với giá trị thực nghiệm nhiệt lượng kế ($-1365\ \text{kJ.mol}^{-1}$) thì sai số là 10,8 %.

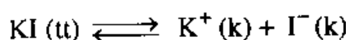
Phương pháp dùng năng lượng liên kết chỉ cho được cỡ (gần đúng) của entanpi phản ứng.

▶ **Để tập luyện: BT 10,11,14.**

8.4.5. Tính năng lượng mạng lưới theo phương pháp nhiệt hóa học

Ta dùng những khái niệm khác nhau trong mục này để trình bày một phương pháp tính được biết dưới tên gọi là chu trình Born-Fajans-Haber.

Xét tinh thể ion kali iođua. Năng lượng mạng lưới của nó trùng với entanpi chuẩn $\Delta_r H^0$ (298 K) của phản ứng phân tán tinh thể thành các ion tương ứng theo:



$$KI\ (tt) \rightleftharpoons K^+\,(k) + I^-\,(k)$$

Dùng chu trình phản ứng (*hình* 25) gồm có phản ứng trên.

Dùng định luật Hess để xác định biến thiên entanpi của chuỗi phản ứng:

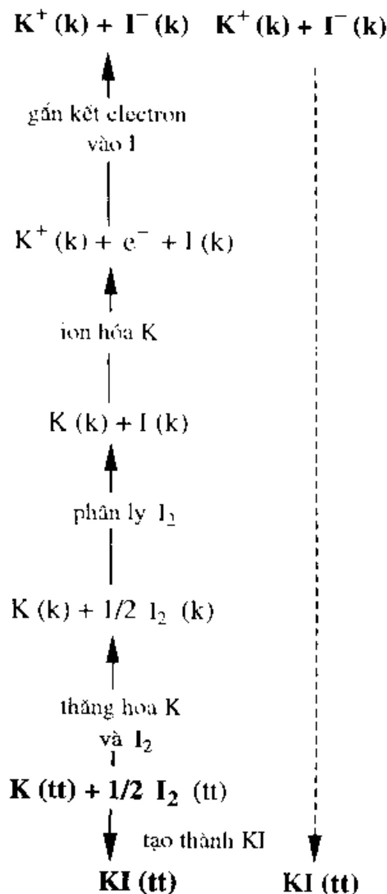
$$0 = \Delta_f H^0(KI:tt) + E_{ml}(KI) - \Delta_{gk} H^0\left(I^-\right) - \Delta_{ion} H^0(K)$$
$$- \frac{1}{2}\Delta_{pl} H^0(I_2) - \frac{1}{2}\Delta_{th} H^0(I_2) - \Delta_{th} H^0(K)$$

Suy ra: $E_{ml}(KI) = \Delta_{th} H^0(K) - \frac{1}{2}\Delta_{th} H^0(I_2) + \Delta_{ion} H^0(K) + \frac{1}{2}\Delta_{pl} H^0(I_2)$
$$+\Delta_{gk} H^0(I^-) - \Delta_{tt} H^0(KI:tt)$$

E_{ml} (KI) = 90,0 + 1/2×62,24 +418,9 + 1/2×151 − 296 + 327,6 = 647 kJ.mol $^{-1}$

Phương pháp này có thể dùng cho mọi tinh thể ion với điều kiện là có những dữ kiện cần thiết: entanpi của sự thăng hoa, phân ly, ion hóa, gắn kết electron và entanpi tạo thành chuẩn của tinh thể ion.

▶ **Để tập luyện : BT 12,23,và 24.**



H.25. Chu trình phản ứng mang tên Born–Fajans–Haber.

9 Ví dụ về cân đối năng lượng (bilan énergétique) trong hệ hóa học

9.1. Nhiệt độ cực đại mà hệ hóa học đạt được

Trong đa số tình huống đã phân tích thì hệ tiến triển theo kiểu đơn nhiệt và ta đã thực hiện sự cân đối giữa hai trạng thái cùng nhiệt độ. Ta không quan tâm đến vai trò của thời gian trong biến đổi đó. Mà kết quả của phản ứng phát nhiệt tác động lên môi trường (bên ngoài hệ) phụ thuộc mạnh vào sự cạnh tranh giữa biến đổi nội năng hóa học thành nội năng nhiệt và sự truyền nhiệt ra môi trường ngoài.

Muốn hiểu sự tiến triển thực tế của hệ thì cần phải mô hình hóa sự trao đổi nhiệt với môi trường.

• Nếu những trao đổi này là tức thời thì nhiệt độ của hệ không đổi: tiến triển của hệ là đẳng nhiệt và trạng thái cuối chính là trạng thái của một biến đổi đơn nhiệt .

• Nếu những trao đổi này là bằng không vì thành bình là đoạn nhiệt thì nhiệt độ của hệ tăng lên đến một giá trị gọi là *nhiệt độ phản ứng đoạn nhiệt.*

• Hầu hết những tình huống thực là trung gian giữa hai tình huống đó : phản ứng hóa học hoàn thành trước khi hệ đạt cân bằng nhiệt với môi trường ngoài; nhiệt độ cực đại mà hệ đạt được trong quá trình sẽ *nhỏ hơn nhiệt độ phản ứng đoạn nhiệt* còn lượng nhiệt mà hệ nhường cho môi trường, về trị tuyệt đối, lại nhỏ hơn lượng nhiệt nó nhường cho môi trường theo con đường đẳng nhiệt.

Nhiệt độ phản ứng đoạn nhiệt là nhiệt độ cực đại mà hệ có thể đạt được và là một thông số quan trọng cần tính. Đó chính là điều ta xét trong mục sau.

9.2. Nhiệt độ nổ và nhiệt độ ngọn lửa đoạn nhiệt

Theo định nghĩa

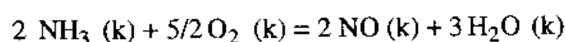
Nhiệt độ nổ đoạn nhiệt **là nhiệt độ của phản ứng đoạn nhiệt của hệ tiến triển ở thể tích không đổi.**

Nhiệt độ ngọn lửa đoạn nhiệt **là nhiệt độ của phản ứng đoạn nhiệt của hệ tiến triển ở áp suất không đổi.**

Ví dụ sau nêu lên cách tính nhiệt độ đoạn nhiệt.

Áp dụng 7

Xét phản ứng ở pha khí oxi hóa amoniac thành nitơ monoxit theo:



$$2\ NH_3\ (k) + 5/2\ O_2\ (k) = 2\ NO\ (k) + 3\ H_2O\ (k)$$

1) *Tính entanpi chuẩn của phản ứng ở* 298 K.

2) *Phản ứng này xảy ra trong bình đoạn nhiệt, dưới áp suất không đổi là* 5 bar; *hỗn hợp ban đầu là hợp thức và ở* 298 K. *Tính nhiệt độ đạt được khi kết thúc phản ứng.*

Dữ kiện:

$\Delta_f H^0(\text{kJ.mol}^{-1})$ ở 298 K : $NH_3(k) = -46{,}19$; $H_2O(k): -241{,}83$; NO (k) : 90,37.

$C_p^0(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$:

$H_2O(k): 34{,}3 + 0{,}008T$;

khí hai nguyên tử : $27{,}2 + 0{,}004\ .T$;

1) $\Delta_r H^0 = -2\Delta_f H^0(NH_3) + 2\Delta_f H^0(NO) + 3\Delta_f H^0(H_2O)$

$$= -452{,}37\ \text{kJ.mol}^{-1}$$

2) Biến đổi của hệ là đẳng áp: $Q = \Delta H$. Và là đoạn nhiệt $Q = 0$.

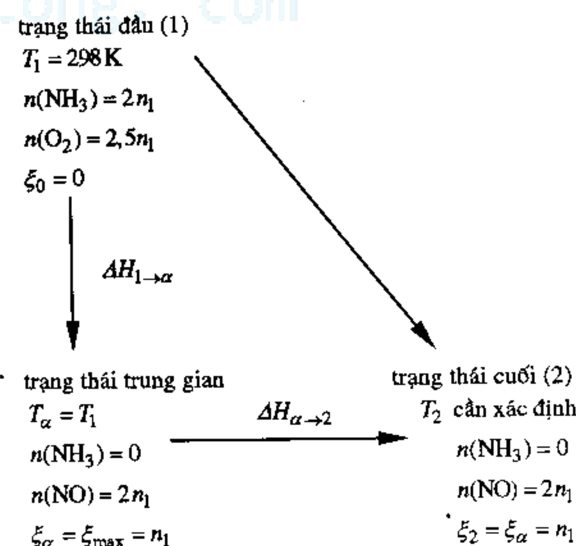
Trong quá trình biến đổi, entanpi của hệ không đổi: nhiệt độ và tiến độ biến đổi đồng thời.

■ Sử dụng đặc tính hàm trạng thái của entanpi: xét con đường giả định giữa hai giai đoạn sao cho ở mỗi giai đoạn thì chỉ có một trong hai thông số T và ξ biến đổi.

Thứ tự hai giai đoạn (phản ứng rồi đun nóng hỗn hợp thu được, hoặc đun nóng hỗn hợp ban đầu rồi cho phản ứng) là tuỳ ý; những lý do thực tiễn quyết định chọn cách nào.

Đầu bài không cho ta phương tiện để tính nhiệt dung của hỗn hợp ban đầu (vì không cho $C_p^0(NH_3)$); nhưng ta có thể tính nhiệt dung của hỗn hợp phản ứng sau khi đã hoàn thành (vì cho $C_p^0(H_2O)$).

Xét con đường sau ($2n_1$ là ký hiệu lượng amoniac ban đầu) :



■ $\Delta H_{1\to\alpha} = \Delta H^0_{1\to\alpha}$ vì entanpi của hệ không phụ thuộc áp suất.

Mà : $\Delta H^0_{1\to\alpha} = (\xi_{max} - \xi_0).\Delta_r H^0(T_1)$

Nên: $\Delta H_{1\to\alpha} = (\xi_{max} - \xi_0).\Delta_r H^0(T_1)$

■ $\Delta H_{\alpha\to 2} = \int_{T_1}^{T_2} \mathscr{C}_p(\xi_{max}).dT$

Thành phần của hệ thu được sau khi phản ứng hoàn thành là:

$n(NO) = 2n_1$; $n(H_2O) = 3n_1$

Gọi $\mathscr{C}_p(\xi_{max})$ là nhiệt dung đẳng áp của hệ tạo bởi $2n_1$ mol NO và $3n_1$ mol H_2O :

$$\mathscr{C}_p(\xi_{max}) = n_1.(2C_p(NO) + 3C_p(H_2O))$$
$$= n_1.(157,3 + 0,032.T) \text{ J.K}^{-1}$$

Vậy: $\Delta H_{\alpha\to 2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(\xi_{max}).dT$

$$= n_1.[157,3.T + 0,016.T^2]_{298}^{T_2}$$

■ Viết biến thiên tổng thể của entanpi của hệ bằng không thì thu được, sau khi đơn giản n_1, một phương trình bậc hai của T_2 :

$$0,016 \,.\, T_2^2 + 157,3 \,.\, T_2 - 500,7 \,.\, 10^3 = 0$$

Nghiệm dương là giá trị nhiệt độ cuối T_2 : $T_2 = 2531\text{K}$.

Phản ứng xảy ra ở áp suất không đổi thì T_2 là nhiệt độ ngọn lửa đoạn nhiệt của phản ứng.

▶ **Để tập luyện: BT 21 và 26.**

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ CÁC TRẠNG THÁI VÀ ĐẠI LƯỢNG CHUẨN

• Trạng thái chuẩn của một hợp phần

Dù trạng thái vật lý của hợp phần là gì thì trạng thái chuẩn phải tương ứng với điều kiện áp suất gọi là *chuẩn*, ký hiệu là p^0 và quy ước giá trị của nó là 100 000 Pa.

Ở mỗi nhiệt độ có một trạng thái chuẩn riêng tương ứng; vì vậy cần nói rõ *nhiệt độ* xác định trạng thái chuẩn.

Trạng thái chuẩn, ở nhiệt độ T, của một hợp phần khí, nguyên chất hay trong hỗn hợp, là trạng thái của khí lý tưởng tương ứng ở cùng nhiệt độ T và áp suất chuẩn p^0.

Trạng thái chuẩn, ở nhiệt độ T, của một hợp phần ở trạng thái ngưng tụ (lỏng hoặc tinh thể), nguyên chất hay trong hỗn hợp, là trạng thái của hợp phần đó ở dạng nguyên chất, ở cùng một trạng thái vật lý, cùng một nhiệt độ T và áp suất chuẩn p^0.

• Trạng thái chuẩn quy chiếu của một nguyên tố

Trạng thái chuẩn quy chiếu của một nguyên tố, ở nhiệt độ T, là trạng thái chuẩn của đơn chất ở trạng thái vật lý bền nhất ở nhiệt độ đó.

■ HỖN HỢP

• Nội năng mol U_m và entanpi mol H_m của chất nguyên chất

Nội năng mol U_m và entanpi mol H_m của chất nguyên chất thực tế chỉ phụ thuộc nhiệt độ.

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_v = C_v(T) \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T \approx 0\ ,\ \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_P = C_P(T) \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T \approx 0$$

$C_v(T)$ và $C_p(T)$ tương ứng là nhiệt dung mol ở thể tích không đổi và áp suất không đổi của chất nguyên chất đó.

• Hỗn hợp khí

Đối với các hỗn hợp gồm có khí (được coi như những khí lý tưởng) và pha ngưng tụ nguyên chất (thể tích coi như không đổi) có thể đồng nhất nội năng và entanpi (U và H) của hệ với các đại lượng chuẩn tương ứng (U^0 và H^0):

$$U(T,V,n_1,n_2,...,n_i) \approx U^0 = \sum_i n_i.U^0_{i,m}(T) \quad \text{và} \quad H(T,p,n_1,n_2,...,n_i) \approx H^0 = \sum_i n_i.H^0_{i,m}(T)$$

■ TIẾN ĐỘ CỦA MỘT PHẢN ỨNG HÓA HỌC

• Xét hệ là một phản ứng hóa học duy nhất với phương trình phản ứng là $0 = \sum_i (\nu_i.B_i)$

ν_i là hệ số hợp thức đại số (hoặc số hợp thức) của hợp phần thứ i : sản phẩm phản ứng có ν_i dương, chất phản ứng có ν_i âm.

Theo định nghĩa, biến thiên *tiến độ* phản ứng $\Delta\xi$ giữa các thời điểm t và $t + \Delta t$ là giá trị chung của tỷ số $\frac{(\Delta n_i)_{\text{phản ứng}}}{\nu_i}$. ξ chỉ được xác định sau khi viết phương trình cân bằng của phản ứng và đồng nhất với lượng chất.

• Trong một hệ đóng, phản ứng hóa học là nguyên nhân duy nhất gây nên biến đổi lượng chất. Vậy, khi chọn $\xi = 0$ ở thời điểm đầu thì :

$$n_i(t) = n_{oi} + \nu_i.\xi$$

• Ở nhiệt độ không đổi, nội năng và entanpi của một hệ đóng có phản ứng hóa học có thể coi như là những hàm afin của tiến độ phản ứng.

$$U(T,V,n_1,n_2,...,n_i) \approx U^0 = \sum_i (n_{oi} + \nu_i\xi).U^0_{i,m}(T) \text{ và } H(T,p,n_1,n_2,...,n_i) \approx H^0 = \sum_i (n_{oi} + \nu_i\xi).H^0_{i,m}(T)$$

■ ĐẠI LƯỢNG (CỦA) PHẢN ỨNG

• Entanpi chuẩn và nội năng chuẩn của phản ứng

Entapi chuẩn của phản ứng, $\Delta_r H^0$, là đạo hàm riêng theo ξ của entanpi chuẩn H^0 của hệ khi T không đổi:

$$\Delta_r H^0 = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i H^0_{i,m}(T)$$

Nội năng chuẩn của phản ứng , $\Delta_r U^0$, là đạo hàm riêng theo ξ của nội năng chuẩn U^0 của hệ khi T không đổi:

$$\Delta_r U^0 = \left(\frac{\partial U^0}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i U^0_{i,m}(T)$$

Các đại lượng chuẩn của phản ứng, $\Delta_r H^0$ và $\Delta_r U^0$, chỉ phụ thuộc vào phương trình cân bằng của phản ứng và nhiệt độ.

• Entapi và nội năng phản ứng

Entapi phản ứng, $\Delta_r H$, là đạo hàm riêng theo ξ của entapi H của hệ ở điều kiện T và p không đổi:

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

Nội năng phản ứng, $\Delta_r U$, là đạo hàm riêng theo ξ của nội năng U của hệ ở điều kiện T và p không đổi:

$$\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

• Quan hệ giữa entanpi chuẩn và entanpi phản ứng

Với các hệ tạo bởi các khí (coi như là ký lý tưởng) và các pha ngưng tụ (coi như có thể tích không đổi):

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i H^0_{i,m}(T) \quad \text{và} \quad \Delta_r U \approx \Delta_r U^0 = \sum_i \nu_i U^0_{i,m}(T)$$

• Trong quá trình xảy ra phản ứng hóa học đẳng tích và đơn nhiệt giữa hai trạng thái cân bằng nhiệt thì lượng nhiệt $Q_{V1\to 2}$ truyền giữa hệ và môi trường là một hàm afin của tiến độ phản ứng.

$$Q_{V1\to 2} = \Delta H_{1\to 2} \approx \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r U^0 d\xi \approx \Delta_r U^0 (\xi_2 - \xi_1)$$

• Trong quá trình xảy ra phản ứng hóa học đơn áp và đơn nhiệt giữa hai trạng thái cân bằng nhiệt và cơ thì lượng nhiệt $Q_{p1\to 2}$ truyền giữa hệ và môi trường là một hàm afin của tiến độ phản ứng.

$$Q_{p1\to 2} = \Delta H_{1\to 2} \approx \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H^0 .d\xi \approx \Delta_r H^0 (\xi_1 - \xi_2)$$

• Định luật Kirchhoff

Đạo hàm theo nhiệt độ của entanpi chuẩn của phản ứng $\Delta_r H^0$ (và tương ứng là nội năng chuẩn của phản ứng $\Delta_r U^0$) là nhiệt dung chuẩn của phản ứng ở áp suất không đổi $\Delta_r C_p^0$ (và tương ứng là ở thể tích không đổi $\Delta_r C_v^0$) :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \sum_i \nu_i C_{pi}^0 = \Delta_r C_p^0 \quad \text{và} \quad \frac{d\Delta_r U^0}{dT} \approx \sum_i \nu_i C_{vi}^0 = \Delta_r C_v^0$$

$$\Delta_r H^0 (T) - \Delta_r U^0 (T) \approx RT \sum_{i \text{ khí}} \nu_i$$

• Định luật Hess

Nếu phương trình cân bằng của một phản ứng có thể viết dưới dạng một tổ hợp tuyến tính nhiều phương trình cân bằng khác thì entanpi chuẩn của phản ứng đó ở nhiệt độ T có thể thu được bằng cách tổ hợp, với những hệ số thích hợp, những entanpi chuẩn của các phản ứng sau ở cùng nhiệt độ.

■ NHỮNG PHẢN ỨNG ĐẶC BIỆT

• Phản ứng tạo thành một chất hóa học, ở nhiệt độ T và ở một trạng thái vật lý xác định, là phản ứng trong đó *một mol* chất đó, ở trạng thái chuẩn, được tạo thành từ những đơn chất tương ứng với những nguyên tố tạo nên chất đó; mỗi đơn chất này phải ở trạng thái chuẩn quy chiếu của nguyên tố tương ứng ở nhiệt độ T.

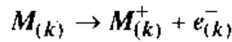
Entanpi chuẩn của phản ứng chuẩn tạo thành một chất hóa học X, ở nhiệt độ T và ở một trạng thái vật lý đã cho, là entanpi tạo thành chất đó. Đại lượng này ký hiệu là $\Delta_f H^0$ với chỉ số f là tạo thành (formation).

Theo định nghĩa này, entanpi tạo thành chuẩn của đơn chất ở trạng thái chuẩn quy chiếu của nguyên tố là bằng không.

Entanpi chuẩn của cả phản ứng bằng tổng những entanpi tạo thành chuẩn của mỗi hợp phần đã nhân với hệ số hợp thức đại số tương ứng:

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$$

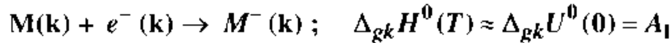
• Entanpi ion hóa chuẩn $\Delta_{ion}H^0(T)$ của chất *M*, ở nhiệt độ *T*, thực tế trùng với nội năng chuẩn, ở 0 K, của quá trình ion hóa:



$$M_{(k)} \rightarrow M^+_{(k)} + e^-_{(k)}$$

$$\Delta_{ion}H^0(T) \approx \Delta_{ion}U^0(0) = N_A . e . V_{ion} = E_{i1}$$

Entanpi gắn kết electron chuẩn ở nhiệt độ *T* thực tế trùng với nội năng chuẩn, ở 0 K, của quá trình:



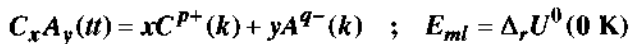
$$\mathrm{M(k)} + e^-\mathrm{(k)} \rightarrow M^-\mathrm{(k)}\ ; \quad \Delta_{gk}H^0(T) \approx \Delta_{gk}U^0(0) = A_1$$

Ái lực electron E_{ae} của chất *M* thì ngược với nội năng chuẩn của phản ứng gắn kết electron cho phép chuyển chất *M* thành ion M^- :

$$E_{ae} = -\Delta_{gk}H^0(T) = -A_1$$

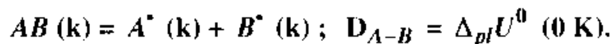
• Ở áp suất và nhiệt độ không đổi, sự chuyển một pha trật tự sang pha kém trật tự hơn là quá trình thu nhiệt. Lượng nhiệt trong quá trình chuyển trạng thái đẳng áp - đẳng nhiệt bằng biến thiên entanpi của hệ thực hiện quá trình đó và được gọi *là ẩn nhiệt chuyển trạng thái* hay entanpi chuyển trạng thái.

• **Năng lượng mạng lưới** của một tinh thể ion bằng nội năng chuẩn của phản ứng ở 0 K mà một mol tinh thể bị phân ly thành các ion thành phần, *ở trạng thái khí và không tương tác với nhau*, theo phương trình:



$$C_xA_y(tt) = xC^{p+}(k) + yA^{q-}(k) \quad ; \quad E_{ml} = \Delta_r U^0(0\ \mathrm{K})$$

• **Năng lượng phân ly đồng ly** liên kết *AB* bằng nội năng chuẩn của phản ứng giả định ở 0 K, trong đó một mol phân tử *ở trạng thái khí* bị phân ly thành các *gốc* $A^{\bullet}$ và $B^{\bullet}$, *ở trạng thái khí và không tương tác với nhau*, theo phương trình:



$$AB\ \mathrm{(k)} = A^{\bullet}\ \mathrm{(k)} + B^{\bullet}\ \mathrm{(k)}\ ; \ \mathrm{D}_{A-B} = \Delta_{pl}U^0\ (0\ \mathrm{K}).$$

D_{A-B} là đại lượng dương. Entanpi phân ly chuẩn của phân tử *AB* ở nhiệt độ *T*, $\Delta_{pl}H^0(T)$, thực tế trùng với nội năng phân ly D_{A-B}.

Năng lượng (hoặc entanpi) của liên kết *AB*, ký hiệu là E_{AB} hoặc D_{AB}, là trung bình của các năng lượng (hay entanpi) phân ly liên kết này tính cho toàn bộ các hợp chất có liên kết này.

Bài tập

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Sử dụng tiến độ phản ứng

Xét phản ứng oxi hóa amoniac bằng đioxi thu được đinitơ và hơi nước. Hỗn hợp ban đầu gồm có 15 mol amoniac và 21 mol đioxi.

1) Viết phương trình phản ứng cân bằng khi chỉ có 1 mol amoniac tham gia. Gọi ξ là tiến độ tương ứng. Biểu thị thành phần của hệ qua ξ. Áp dụng số khi $\xi = 3$ mol và khi $\xi = 6$ mol.

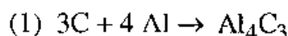
2) Viết phương trình phản ứng cân bằng với các hệ số hợp thức nguyên nhỏ nhất. Gọi ξ' là tiến độ tương ứng. Biểu thị thành phần của hệ qua ξ'. Áp dụng số khi $\xi' = 3$ mol và $\xi' = 6$ mol.

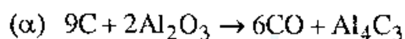
3) Thành phần hỗn hợp của phản ứng như thế nào khi phản ứng kết thúc?

4) Lượng đioxi ban đầu phải là bao nhiêu để nó là hợp thức?

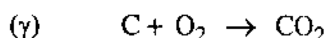
2 Tổ hợp các phản ứng

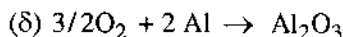
Hãy chỉ ra rằng phản ứng (1) có thể coi như là tổ hợp tuyến tính của các phản ứng (α), (β), (γ)... Từ đó suy ra entanpi chuẩn của phản ứng (1) :


(1) $3C + 4\,Al \rightarrow Al_4C_3$


(α) $9C + 2Al_2O_3 \rightarrow 6CO + Al_4C_3$


(β) $1/2O_2 + CO \rightarrow CO_2$


(γ) $C + O_2 \rightarrow CO_2$


(δ) $3/2O_2 + 2\,Al \rightarrow Al_2O_3$

$\Delta_r H^0$ kJ.mol^{-1} :

(α) : 2559,0 ; (β) : –283,0 ; (γ) : –393,5 ; (δ) : –1675,7.

3 Sử dụng nhiệt cháy (thiêu nhiệt)

Nhiệt cháy của hợp chất hữu cơ là đại lượng quan trọng. Người ta đã đo với độ chính xác cao (sai số tương đối nhỏ hơn 0,01%) cho nhiều chất. Có thể sử dụng chúng để tính nhiệt phản ứng. Ta sử dụng bảng các entanpi cháy chuẩn $\Delta_c H^0$ ở 298 K của các chất. Trong mọi trường hợp, các sản phẩm cháy đều là khí cacbon đioxit và nước lỏng.

Xác định $\Delta_r H^0$ ở 298 K của các phản ứng sau:

a) etylen C_2H_4 (k) + nước (*l*) → etanol C_2H_5OH (*l*)

b) heptan C_7H_{16} (k) → butan C_4H_{10} (k) + propen C_3H_6 (k)

c) hexan C_6H_{14} (l) → benzen C_6H_6 (l) + 4 H_2 (k).

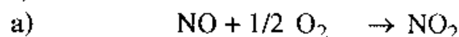
d) etanol C_2H_5OH (l) + O_2 (k) → axit etanoic $C_2H_4O_2$ (l) + H_2O (l)

Dữ kiện: $\Delta_c H^0$ (kJ.mol^{-1})

	C_4H_{10} (k) : –2878,51 ;
H_2 (k) : –285,84 ;	C_2H_4 (k) : –1410,97 ;
C_6H_{14} (l) : –4162,78 ;	C_6H_6 (l) : –3268,1 ;
C_3H_6 (k) : –2058,2 ;	$C_2H_4O_2$ (l) : –872,4 ;
C_2H_5OH (l) ; –1366,95 ;	C_7H_{16} (k) : –4811,2.

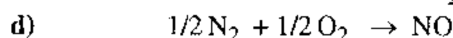
4 Phản ứng tạo thành

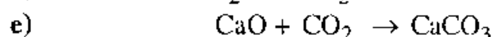
Trong các phản ứng sau, phản ứng nào là phản ứng tạo thành ở 298 K?


a) $NO + 1/2\ O_2 \rightarrow NO_2$

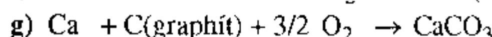

b) $N + O_2 \rightarrow NO_2$

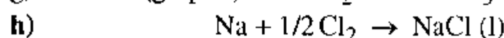

c) $N + 2O \rightarrow NO_2$


d) $1/2\,N_2 + 1/2\,O_2 \rightarrow NO$


e) $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$

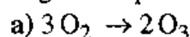

f) $Na + 1/2\ Cl_2 \rightarrow NaCl$(tt)

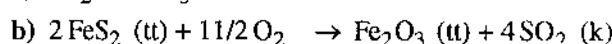

g) $Ca + C$(graphit) $+ 3/2\ O_2 \rightarrow CaCO_3$

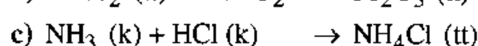

h) $Na + 1/2\,Cl_2 \rightarrow NaCl$ (l)

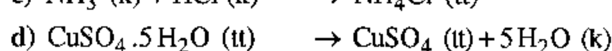
5 Sử dụng các entanpi tạo thành chuẩn

Xác định $\Delta_r H^0$ ở 298 K của các phản ứng sau; phản ứng nào là phát nhiệt?


a) $3\,O_2 \rightarrow 2\,O_3$


b) $2\,FeS_2$ (tt) $+ 11/2\,O_2 \rightarrow Fe_2O_3$ (tt) $+ 4\,SO_2$ (k)


c) NH_3 (k) + HCl (k) → NH_4Cl (tt)


d) $CuSO_4.5\,H_2O$ (tt) → $CuSO_4$ (tt) + 5 H_2O (k)


e) $H_2S + Cl_2$ → 2 HCl (k) + S (tt)


f) 2 NH_3 (k) + 3/2 O_2 → N_2 (k) + 3 H_2O (l)

$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1}) ở 298 K:

FeS_2 (tt) : –178,2 ;	Fe_2O_3 (tt) : –822,2 ;
H_2O (l) : –285,83 ;	SO_2 (k) : –296,8 ;
NH_3 (k) : –45,94 ;	HCl (k) : –92,3 ;
NH_4Cl (tt) : –314,4 ;	H_2O (k) : –241,83 ;
H_2S (k) : –20,6 ;	O_3 (k) : 142,7 ;
$CuSO_4$ (tt) : –771,4 ;	$CuSO_4.5H_2O$ (tt) : – 2278,0.

6 Vonfram cacbua

Vonfram cacbua WC được sử dụng vì có những tính chất cơ học tuyệt vời (cứng, chịu nhiệt).

Nội năng chuẩn của phản ứng đốt cháy WC thành cacbon đioxit và vonfram trioxit được xác định ở 300 K trong một bom nhiệt lượng kế là $-1191,9$ kJ.mol^{-1}.

1) Tính entanpi chuẩn của phản ứng $\Delta_r H^0$ ở 300 K.

2) Tính entanpi tạo thành chuẩn của cacbua vonfram ở 300 K.

$\Delta_f H^0$(kJ.mol^{-1}) ở 300 K: CO_2 : $-393,51$; WO_3 : $-837,03$

7 Xác định gián tiếp entanpi tạo thành

Phản ứng tạo thành benzen không thể xảy ra ở 25^oC. Để xác định entanpi tạo thành chuẩn của benzen ở 25^oC ta phải oxi hóa nó bằng lượng dư đioxi thành cacbon đioxit và nước lỏng.

Ở 25^oC sự đốt cháy trong bom nhiệt lượng kế thể tích không đổi một lượng 0,670g benzen lỏng giải phóng ra một lượng nhiệt là 28,04 kJ.

1) Xác định $\Delta_r U^0$ và $\Delta_r H^0$ đốt cháy một mol benzen ở 25^oC.

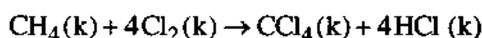
2) Suy ra entanpi tạo thành chuẩn của benzen lỏng ở 25^oC.

$\Delta_f H^0$(kJ.mol^{-1}) ở 298 K:

- nước H_2O (l) : $-285,83$
- cacbon đioxit CO_2 (k) : $-393,51$;
- $M_{C_6H_6} = 78,11$ g.mol^{-1}.

8 Ảnh hưởng của nhiệt độ lên nhiệt clo hóa metan

Xét phản ứng clo hóa hoàn toàn metan theo:

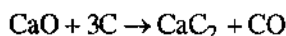

$$CH_4(k) + 4Cl_2(k) \rightarrow CCl_4(k) + 4HCl\ (k)$$

Entanpi chuẩn của phản ứng là $-401,08$ kJ.mol^{-1} ở 298 K. Tính đại lượng này ở 600 K.

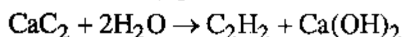
C_p^0(J.K^{-1}.mol^{-1}): CH_4 (k) : 35,71 ; Cl_2 (k) : 33,93 ;
HCl (k) : 29,12 ; CCl_4 (k) : 83,51.

9 Sản xuất axetylen

Đã từ lâu, axetylen được điều chế từ canxi cacbua CaC_2. Giai đoạn đầu ta thu được (trong lò điện) canxi cacbua theo:


$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$$

Giai đoạn hai là sự thủy phân canxi cacbua theo:


$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

1) Tính entanpi chuẩn của phản ứng thứ nhất ở 298 K. Trong thực tế nhiệt độ của lò là 1700^oC và cacbua canxi thu được ở trạng thái lỏng. Tính $\Delta_r H^o$ trong điều kiện đó.

2) Hiệu suất năng lượng của thiết bị là 60%. Tính năng lượng theo kWh cần để thu được một tấn canxi cacbua.

$\Delta_f H^0$(kJ.mol^{-1}) ở 298 K : CaC_2 (tt) : $-62,78$;
CaO (tt) : $-635,09$;
CO (k) : $-110,52$.

C_p(J.K^{-1}.mol^{-1}): CaO (tt) : 42,8 ;
CO (k) : $29,31 + 3,07 \cdot 10^{-3}.T$;
C (tt) : $6,3 + 10,87 \cdot 10^{-3}.T$;
CaC_2 (tt) : 72,43 ;

Entanpi nóng chảy mol của CaC_2 (kJ.mol^{-1}) là +7,8.

10* Entanpi liên kết và entanpi đốt cháy

Biết các entanpi tạo thành chuẩn (kJ.mol^{-1}) :
metan CH_4 (k) : $-74,60$;
etan C_2H_6 (k) : $-84,67$;
etylen C_2H_4 (k) : +52,40 ;
axetylen C_2H_2 (k) : +227,40 ;
cacbon C (k) : + 716,68 ;
hiđro H (k) : +218,0 ;
nước H_2O (l) : $-285,83$;
cacbon đioxit CO_2 (k) : $-393,51$.

1) Tính các entanpi liên kết C–H, C–C, C=C, C≡C.

2) Suy ra $\Delta_f H^o = f(n)$ của các ankan C_nH_{2n+2}.

3) Tính $\Delta_r H^o = f(n)$ của phản ứng đốt cháy ankan C_nH_{2n+2}.

11 Entanpi liên kết N/N

ở 298 K, entanpi tạo thành chuẩn $\Delta_f H^0$ của các chất tính theo kJ.mol^{-1} là : N (k) : 472,70 ; H (k) : 218,0 ; NH_3 (k) : $-45,94$; N_2H_4 (k) : 95,42.

Tính năng lượng các liên kết N–H và N–N.

So sánh giá trị này với entanpi phân ly phân tử đinitơ. Có thể rút ra kết luận gì ?

12 Xác định năng lượng mạng lưới

Xác định năng lượng mạng lưới của tinh thể bạc clorua dựa vào các dữ kiện sau.

Dữ kiện ở 298 K ($kJ.mol^{-1}$):

$\Delta_{th}H^o(Ag) = 284,9$; $D_{Cl-Cl} = 243$;

$\Delta_f H^o$ (AgCl, tt) : –127,1 ; $\Delta_{ion}H^o(Ag) = 727$;

$E_{ae}(Cl) = 350$.

13 Đo nhiệt phản ứng

1) Đặt một dây điện trở có nhiệt dung không đáng kể vào một nhiệt lượng kế đoạn nhiệt rồi cho dòng điện cường độ 4,80A qua trong 49,0 giây dưới hiệu thế 6,0V. Nhiệt độ của nhiệt lượng kế tăng 2,201K. Nhiệt dung $\mathscr{C}$ của nhiệt lượng kế là bao nhiêu?

2) Tiến hành oxi hóa 417,6 mg glucozơ $C_6H_{12}O_6$ thành cacbon đioxit và nước lỏng trong nhiệt lượng kế có nhiệt độ ban đầu là 25°C ; nhiệt độ sau đó tăng 10,125 K. Chứng minh rằng có thể suy ra lượng nhiệt giải phóng trong quá trình phản ứng nhờ một giả thiết cần chỉ rõ.

Xác định Q_{rV} và Q_{rp} khi oxi hóa một mol glucozơ ở 25°C.

$M_{glucozơ} = 180,16\ g.mol^{-1}$.

VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC.

14 Entanpi liên kết C-Cl

Ở 25°C, entapi tạo thành chuẩn $\Delta_f H^o$ của triclorometan $CHCl_3$ lỏng là –121,3 $kJ.mol^{-1}$ và ẩn nhiệt hóa hơi khối lượng của $CHCl_3$ là 218,0 $J.g^{-1}$.

1) Tính $\Delta_f H^o$ của $CHCl_3$ khí.

2) Tính năng lượng liên kết C–Cl, biết rằng entanpi tạo thành chuẩn $\Delta_f H^o$ của các chất tính theo $kJ.mol^{-1}$ là : H(k) : 217,94 ; Cl (k) : 121,68 ; C (k) : 717,7 và năng lượng liên kết C–Cl là 415$kJ.mol^{-1}$.

3) Suy ra $\Delta_f H^o$ của khí CCl_4.

15 Năng lượng cộng hưởng

Acrolein (danh pháp theo hệ thống là prop-2-enal) có công thức bán khai triển là: $CH_2 = CHCHO$. Ở 25°C và 100 kPa nó ở trạng thái lỏng.

1) Tính entanpi tạo thành chuẩn của nó ở 25°C khi biết entanpi cháy chuẩn của nó để thành nước lỏng và cacbon đioxit.

2) Tính entanpi tạo thành chuẩn của nó từ các năng lượng liên kết. So sánh các kết quả trên.

ΔH^o ở 298 K theo $kJ.mol^{-1}$:

$\Delta_f H^o$: H_2O (*l*) : –285,83 ; CO_2 (k) : –393,51 ; C (k) : 716,7.

ΔH^o : đốt cháy C_3H_4O : –1628,53 ;

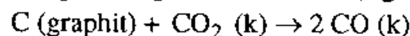
hóa hơi C_3H_4O : +20,9.

Năng lượng liên kết ($kJ.mol^{-1}$):

H–H : 436 ; C–C : 345 ; C=C : 615 ; C=O : 743 ; C–H : 415 ; O=O : 498.

16* Phản ứng Boudouard

Phương trình phản ứng Boudouard có dạng :



$$C\ (graphit) + CO_2\ (k) \rightarrow 2\ CO\ (k)$$

Phản ứng chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao và không có mặt đioxi. Phản ứng được sử dụng trong lò cao để khử quặng sắt thành sắt kim loại. Xác định biến thiên entanpi chuẩn của phản ứng ở 1300 K:

1) Khi dùng các giá trị của C_p đúng trong khoảng nhiệt độ từ 298 K đến 2000 K;

2) Khi dùng những giá trị của C_p chỉ đúng ở lân cận 298 K.

$\Delta_f H^o$ ($kJ.mol^{-1}$) ở 298 K và C_p^0 ($J.K^{-1}.mol^{-1}$).

CO (k) : $\Delta_f H^o = -110,52$

$C_p^0 = 28,41 + 4,10.\ 10^{-3}.T - 0,46.\ 10^5.T^{-2}$;

CO_2 (k) : $\Delta_f H^o = -393,51$

$C_p^0 = 44,22 + 8,79.\ 10^{-3}.T - 8,62.\ 10^5.T^{-2}$;

C(graphit) : $C_p^0 = 16,86 + 4,77.10^{-3}.T - 8,54.\ 10^5.T^{-2}$.

17* Chuyển trạng thái và nhiệt phản ứng

Xét phản ứng khử magie oxit bằng cacbon:



$$MgO(tt) + C(graphit) \rightarrow Mg + CO(k)$$

Tùy theo nhiệt độ mà kim loại thu được ở trạng thái rắn, lỏng hay khí. Ở áp suất 101,3 kPa, magie nóng chảy ở 651°C và sôi ở 1107°C ; Entanpi nóng chảy và hóa hơi tương ứng là 8,96 và 136,0 $kJ.mol^{-1}$. Xác định entanpi chuẩn của phản ứng ở áp suất không đổi theo hàm của nhiệt độ.

$\Delta_f H^o$ ($kJ.mol^{-1}$) ở 298 K và C_p^0 ($J.K^{-1}.mol^{-1}$).

CO (k) : $\Delta_f H^o = -110,52$; $C_p^0 = 29,31 + 3,07.\ 10^{-3}.T$

MgO (tt) : $\Delta_f H^o = -601,83$; $C_p^0 = 37,42 + 0,37.\ 10^{-3}.T$

C (graphit) : $C_p^0 = 11,29 + 10,87.10^{-3}.T$.

Mg : $C_p^0(tt) = 23,89$; $C_p^0(l) = 32,51$; C_p^0 (k) = 20,95.

18* Bom nhiệt lượng kế

Cho khí cacbon đioxit vào bom nhiệt lượng kế có thể tích không đổi là 5,6l cho đến khi đạt áp suất 8,8 bar, ở nhiệt độ 0^oC. Sau đó bơm hỗn hợp cacbon monoxit và đioxi vào, cũng ở 0^oC, với phần mol của cacbon monoxit là 0,667. Ở 0^oC và áp suất cuối là 10,4 bar ta dùng tia lửa điện khơi mào phản ứng giữa cacbon monoxit và đioxi. Phản ứng coi là hoàn toàn, áp suất cuối cùng là 38,3 bar.

1) Lượng chất sau phản ứng là bao nhiêu?

2) Tính nhiệt độ cuối (nhiệt độ nổ đoạn nhiệt).

3) Lượng nhiệt trao đổi với môi trường trong quá trình phản ứng là bao nhiêu nếu phản ứng xảy ra ở thể tích không đổi và nhiệt độ cố định 0^oC ?

4) Tính Q_{rV} của phản ứng đốt cháy cacbon monoxit thành cacbon đioxit ở 0^oC. Nhiệt dung mol ở áp suất không đổi của cacbon đioxit theo $J.K^{-1}.mol^{-1}$ là :

$$C_p^o = 44,22 + 8,79.10^{-3}.T - 8,62.10^5.T^{-2}$$

19** Sản xuất axetylen

Ngày nay axetylen được sản xuất bằng cách nhiệt phân metan, hợp phần chính của khí tự nhiên.

1) Viết phương trình phản ứng, biết rằng đihiđro là sản phẩm phụ. Tính $\Delta_f H^o$ ở 25^oC và ở 1500^oC (nhiệt độ trong sản xuất công nghiệp).

2) Hỗn hợp phản ứng ban đầu ở 25^oC gồm metan và oxi thiếu. Sự cháy metan thành cacbon đioxit và hơi nước tỏa ra lượng nhiệt cần thiết để tăng nhiệt độ đến 1500^oC và để nhiệt phân tiếp lượng metan còn lại. Giả thiết toàn bộ các quá trình trong lò phản ứng là đoạn nhiệt, ở áp suất không đổi là 1 bar, tính giá trị phần mol tối thiểu của đioxi trong hỗn hợp ban đầu.

$\Delta_f H^o (kJ.mol^{-1})$ ở 298 K:

CH_4 (k) : –74,6 ; C_2H_2 (k) : +227,4 ;

H_2O (k) : –241,83 ; CO_2 (k) : –393,51.

C_p^0 $(J.K^{-1}.mol^{-1})$:

CH_4 (k) : $22,01 + 48,9 . 10^{-3}.T$;

H_2 (k) : $27,71 + 2,97 . 10^{-3}.T$;

C_2H_2 (k) : $42,26 + 21,6 . 10^{-3}.T$;

H_2O (k) : $30,54 + 10,29 . 10^{-3}.T$;

CO_2 (k) : $44,22 + 8,79 . 10^{-3}.T$.

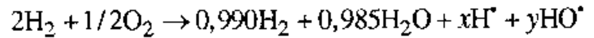
20* Sự đẩy tên lửa

Phản ứng giữa đihiđro và đioxi được dùng để đẩy tên lửa như tên lửa Ariane hoặc con tàu vũ trụ của Mỹ.

1) Coi các chất phản ứng ở 298 K là hỗn hợp theo tỷ lệ hợp thức, hãy tính nhiệt độ cực đại hay nhiệt độ ngọn lửa đoạn nhiệt mà sản phẩm có được.

2) Trong thực tế, hỗn hợp phản ứng giầu hiđro, tương ứng với $(2H_2 + 1/2O_2)$; trong trường hợp này thì nhiệt độ cực đại là bao nhiêu?

3) Ở nhiệt độ nào thì hỗn hợp cuối chứa những lượng đáng kể $H^{\bullet}$ và $HO^{\bullet}$? Phương trình phản ứng khi đó phải viết như sau:


$$2H_2 + 1/2O_2 \rightarrow 0,990H_2 + 0,985H_2O + xH^{\bullet} + yHO^{\bullet}$$

a) Xác định x và y.

b) Tính entanpi phản ứng ở 298 K.

c) Nhiệt dung mol đẳng áp của gốc H là bao nhiêu?

d) Xác định nhiệt độ cuối.

$\Delta_f H^o (kJ.mol^{-1})$ ở 298 K:

H_2O (k) : –241,83 ; H (k) : +218,0 ; O (k) : +249,17.

$\Delta_r H^o (kJ.mol^{-1})$ ở 298 K:

$OH \rightarrow H + O$: +428,0

C_p^0 $(J.K^{-1}.mol^{-1})$:

H_2 : $27,28 + 3,26 . 10^{-3}.T$;

O_2 : $29,96 + 4,18 . 10^{-3}.T$;

H_2O : $30,54 + 10,29 . 10^{-3}.T$;

OH : $28,66 + 2,26 . 10^{-3}.T$.

21 ** Sự tiêu thụ nhiên liệu của ôtô

Xét một ôtô chạy với tốc độ 130 $km.h^{-1}$ với công suất P của động cơ là 55 mã lực. Nhiên liệu là octan, có khối lượng thể tích là $720kg.m^{-3}$. Hiệu suất toàn phần của động cơ là $\eta = 29\%$. Tính sự tiêu thụ nhiên liệu $\mathscr{C}$, theo lít cho 100km.

$\Delta_f H^o (kJ.mol^{-1})$ ở 298 K:
cacbon C (k) : +716,7 ;
hiđro H (k) : + 218,0 ;
nước H_2O (k) : –241,83 ;
đioxit CO_2 (k) : –393,51.

Entanpi trung bình của liên kết $(kJ.mol^{-1})$:
C–H : 415 ; C –C : 345 ; 1mã lực = 736W.

22 Xác định năng lượng mạng lưới

1) Số thứ tự của các nguyên tố natri và oxi là 11 và 8. Xác định cấu trúc electron của nguyên tử của chúng ở trạng thái cơ bản và suy ra bản chất của các ion mà các nguyên tố đó tạo ra. Xác định công thức tinh thể ion của natri oxit.

2) Xác định năng lượng mạng lưới của tinh thể natri oxit theo các dữ kiện sau ở 298 K theo $kJ.mol^{-1}$:

$\Delta_f H^0$:

Na (k) : 107,5 ; O (k) : 249,2 : natri oxit (tt) : –415,9.

$\Delta_{ion} H^0$ (Na) = 492 ; E_{ae} (O) = 141 ; $E_{ae}(O^-)$ = –851

23 Xác định năng lượng mạng lưới

Xác định năng lượng mạng lưới của tinh thể sắt (II) oxit theo các dữ kiện sau ở 298 K và theo $kJ.mol^{-1}$:

$\Delta_{th} H^0$ (Fe) = 404 ; $D_{O=O}$ = 498 ;

$\Delta_f H^0$ (FeO, tt) = –273 ; $\Delta_{ion} H^0$ (Fe) = 761 ;

$\Delta_{ion} H^0$ (Fe^+) = 1559 ; E_{ae}(O) = 141;

$E_{ae}(O^-)$ = –851.

24** Luyện kim kẽm theo phương pháp khô

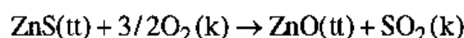
hợp chất	ZnO (tt)	ZnS (tt)	SO_2(k)	O_2(k)
$\Delta_f H^0$ ($kJ.mol^{-1}$)	–347,98	–202,92	–296,9	0

Nhiệt dung trung bình trong miền nhiệt độ nghiên cứu:

hợp chất	ZnS(tt)	ZnO(tt)	SO_2 (k)
C_p^0 ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	58,05	51,64	51,10

hợp chất	O_2 (k)	N_2 (k)	SiO_2(tt)
C_p^0($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	34,24	30,65	72,65

Luyện kim kẽm từ sfalerit ZnS theo hai giai đoạn : nung sfalerit và khử kẽm oxit. Xét sự nung sfalerit trong không khí theo phương trình sau:



$$ZnS(tt) + 3/2O_2(k) \rightarrow ZnO(tt) + SO_2(k)$$

Phản ứng thực hiện ở 1350 K. Xét xem phản ứng có tự duy trì không, nghĩa là nhiệt tạo ra trong phản ứng là đủ để cung cấp cho các chất phản ứng tăng từ nhiệt độ môi trường đến nhiệt độ phản ứng.

1) Dựa vào những dữ kiện nhiệt động học ở trên, tính entanpi chuẩn của phản ứng nung ở 1350 K. Coi các nhiệt dung là không phụ thuộc nhiệt độ ở miền nghiên cứu.

2) Giả thiết quặng sfalerit là kẽm sulfua nguyên chất. Hỗn hợp với tỉ lệ hợp thức tạo nên từ một mol ZnS và lượng không khí thích hợp đưa vào ban đầu ở 298 K sẽ đạt tới nhiệt độ nào bởi lượng nhiệt tỏa ra do phản ứng khi nung ZnS ở điều kiện chuẩn tại 1350 K? Coi không khí như hỗn hợp với tỷ lệ 1 mol oxi và 4 mol nitơ. Rút ra kết luận về khả năng tự duy trì của phản ứng.

3) Trong thực tế thì sfalerit không nguyên chất. Nó thường lẫn một lượng tạp chất mà ta chấp nhận là SiO_2. Vậy hàm lượng ZnS tối thiểu trong quặng phải là bao nhiêu để phản ứng có thể tự duy trì được? Trả lời bằng số gam ZnS có trong 100 gam quặng.

8 PHẢN ỨNG HÓA HỌC TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

MỤC TIÊU

■ Định nghĩa phản ứng axit-bazơ, phản ứng tạo phức, phản ứng kết tủa và phản ứng oxihóa-khử trong dung dịch nước.

■ Trình bày những phản ứng này như là kết quả của việc di chuyển các hạt (phần tử) giữa chất cho và chất nhận.

■ Viết điều kiện cân bằng của những phản ứng này nhờ hệ thức Guldberg-Waage.

■ Xác định những miền ưu thế hoặc tồn tại những tiểu phân khác nhau trong dung dịch nước.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

■ Đưa các tiểu phân dạng ion và phân tử vào dung dịch: các đặc trưng của dung dịch thu được và hiệu ứng nhiệt kèm theo (chương trình trung học)

■ Phản ứng oxihóa-khử (chương trình trung học)

■ Phản ứng axit-bazơ (chương trình trung học)

Mở đầu

Mục tiêu của chương trình này là trình bày những kiến thức cơ sở cần thiết để hiểu những phản ứng cơ bản xảy ra trong dung dịch nước.

Việc khai thác hệ thức Guldberg – Waage cho phép xác định miền ưu thế hay miền tồn tại những phân tử tham gia trong các phản ứng axit–bazơ, kết tủa, tạo phức nhằm thiết lập những giản đồ thế – pH.

1 Dung môi nước

Nước là dung môi được sử dụng nhiều nhất trong hóa học. Vì vậy cần phải nêu chính xác một số đặc trưng của chất lỏng này và cần phải nhắc lại một số định nghĩa liên quan đến dung dịch nước.

1.1. Nhắc lại một số định nghĩa

Dung dịch nước thu được bằng cách hòa tan một hay nhiều **chất tan**(*) vào nước, được gọi là **dung môi**(*).

Sự hòa tan là một **hiện tượng có giới hạn**: quá một lượng xác định thì chất tan không hòa tan thêm được; ta nói là **dung dịch đã bão hòa**.

Độ dẫn điện của một dung dịch nước là do sự có mặt các ion. Nước nguyên chất có độ dẫn điện cực kỳ nhỏ. **Chất điện ly** là một hợp chất khi có mặt trong dung môi, ở đây là nước, thì làm tăng độ dẫn điện lên. Natri clorua và hiđro clorua là những chất điện ly: dung dịch của chúng chứa những ion và là **dung dịch điện ly** (*xem phụ lục* 2).

1.2. Nước : dung môi ion hóa, solvat hóa và phân tán hóa

Phân tử nước (*xem chương* 4) là phân tử dạng góc. Nguyên tử oxi âm điện hơn hiđro. Vì vậy phân tử nước là phân cực. (*hình* 1): **momen lưỡng cực** của nó lớn : $p(H_2O) = 1{,}85D$ (**) ở 20^oC (*hình* 2).

Nước có hằng số điện môi cao: $\varepsilon_r \approx 80$ ở 20^oC ; điều đó có nghĩa là lực tĩnh điện giữa một anion và một cation trong nước yếu hơn trong chân không khoảng 80 lần (*hình* 3).

Trong nước, các ion bị các phân tử nước bao quanh: ta nói rằng chúng bị **solvat hóa**, hoặc ở đây chính xác hơn là **hiđrat hóa**; số phân tử nước bao quanh một ion càng tăng khi ion có kích thước càng nhỏ và điện tích càng lớn (***).

Khi coi các phân tử nước như những lưỡng cực tĩnh điện thì có thể giải thích, như đã biết ở trung học, về sự điện ly chất rắn có cấu tạo ion (*hình* 4) và sự ion hóa phân tử phân cực trong nước (*hình* 5).

dung môi	p(D)	ε_r
benzen	0,00	2,3
cacbon sunfua	0,00	2,6
ete	1,15	4,4
etanol	1,70	24,3
metanol	1,70	32,6
nước	1,85	80,0
glycol	2,30	37,7
axeton	2,90	20,7

H.2. *Momen lưỡng cực p và hằng số điện môi* ε_r *của một số dung môi. Khả năng ion hóa của dung môi tăng khi p tăng. Khả năng điện ly của dung môi tăng khi* ε_r *tăng.*

$q > 0$ — r — $q' < 0$; $\vec{f}$, $\vec{f'}$

• trong chân không

$$\|\vec{f_{ck}}\| = \|\vec{f'_{ck}}\| = \frac{|qq'|}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

• trong dung môi

$$\|\vec{f_{dm}}\| = \|\vec{f'_{dm}}\| = \frac{|qq'|}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^2} = \frac{\|\vec{f_{dm}}\|}{\varepsilon_r}$$

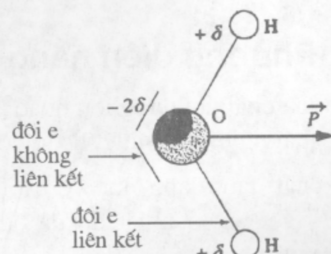
H.3. *Định luật Coulomb trong chân không và trong dung môi có hằng số điện môi* ε_r.

(*) *Trong dung dịch, các chất tan thường có lượng nhỏ, và ngược lại, dung môi là phần tử đa số.*

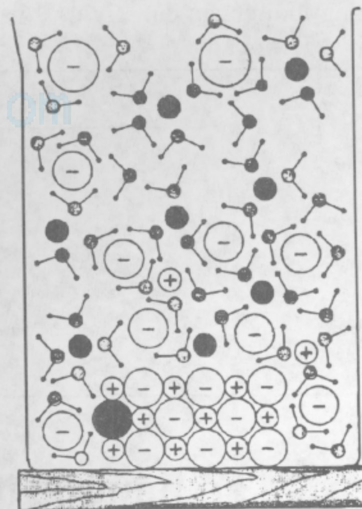
(**) *Debye, kí hiệu là D, là đơn vị momen lưỡng cực dùng trong hóa học:*

$$1\,D \approx \frac{10^{-29}}{3} \approx 3{,}33.10^{-30}\,C.m$$

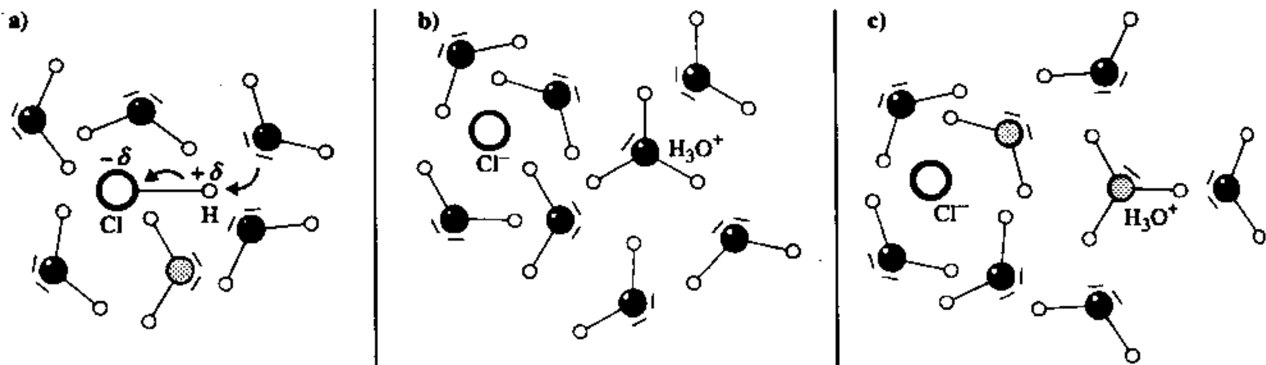
(***) *Những ion trong dung dịch nước thường được chú thêm chữ (aq) cho đơn giản.*



H.1. *Phân tử nước phân cực.*



H.4. *Sự phá vỡ (mạng tinh thể), sự hiđrat hóa và sự phân tán các ion là ba giai đoạn của sự hoà tan chất rắn dạng ion trong nước.*



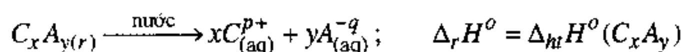
H.5. *Sự hòa tan một hợp chất phân tử trong nước, ví dụ* HCl. *Nước là dung môi phân cực* ($p \approx 1{,}85$D), *sự phân cực phân tử* HCl *tăng* (**a**); *nó tạo hai ion hiđrat hóa (ở đây là* Cl^- *và* H_3O^+) (**b**) ; *Nước có hằng số điện môi cao* ($\varepsilon_r \approx 80$) *nên các ion này, do chuyển động nhiệt mà tách khỏi nhau và những ion hiđrat hóa tự phân tán* (**c**).

Nhờ có momen lưỡng cực và hằng số điện môi lớn mà nước là một dung môi hiđrat hóa, ion hóa, phân ly hóa và phân tán hóa.

1.3. Phương diện năng lượng của sự hòa tan

Việc đưa chất tan dạng ion hoặc dạng phân tử vào dung dịch có thể là quá trình phát nhiệt, thu nhiệt hoặc vô nhiệt.

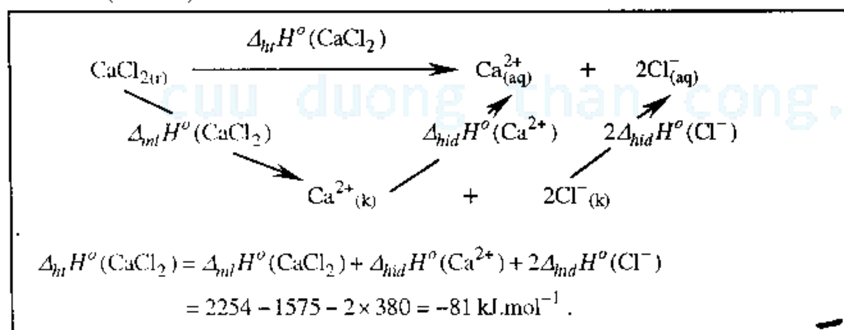
Với chất tan dạng ion C_xA_y, entanpi hoà tan chuẩn, ký hiệu là $\Delta_{ht}H^0(C_xA_y)$, ở nhiệt độ đã cho, là entanpi chuẩn ở nhiệt độ đó của phương trình phản ứng sau:



$$C_xA_{y(r)} \xrightarrow{\text{nước}} xC^{p+}_{(aq)} + yA^{-q}_{(aq)}; \qquad \Delta_r H^o = \Delta_{ht}H^o(C_xA_y)$$

Sự ion hóa, sự phân li và sự phân tán đều là quá trình thu nhiệt; ngược lại, sự hyđrat hóa các ion là phát nhiệt.

$\Delta_{ht}H^0(C_xA_y)$ được tính theo một chu trình nhiệt động gắn với entapi mạng lưới chuẩn của $C_xA_{y(r)}$ và entanpi hiđrat hóa chuẩn các ion C^{p+} và A^{q-} (*hình 6*).



◀**H.6.** *Tính entanpi chuẩn của sự hòa tan canxi clorua trong nước.*

2 Cân bằng axit - bazơ

Cân bằng axit-bazơ được nghiên cứu ở các lớp cuối trung học phổ thông; trong mục này ta nhắc lại một số khái niệm và chính xác hóa một số khái niệm đã học.

2.1. Các định nghĩa

2.1.1. Axit ; bazơ

Theo nhà hóa học Thụy Điển J.N.BRONSTED (1879 - 1947):

- **Axit là một chất phân tử hoặc ion có thể *cho* một proton H^+ hoặc gây ra việc giải phóng một proton của dung môi.**
- **Bazơ là một chất phân tử hoặc ion có thể *nhận* một proton H^+.**

Các định nghĩa này bổ sung cho nhau: mỗi axit *A* liên quan đến một bazơ B theo sơ đồ hình thức sau:

$$\underset{\text{axit}}{A} \rightleftharpoons \underset{\text{proton}}{H^+} + \underset{\text{bazơ}}{B}$$

Cách viết này cho ta chuyển tương hỗ từ *A* đến *B* và từ *B* đến *A* bằng cách di chuyển một proton.

Axit và bazơ liên hệ với nhau như vậy được gọi là các chất *liên hợp*; chúng tạo thành một cặp axit / bazơ ký hiệu là *A / B*.

Nhắc lại rằng proton không tồn tại ở trạng thái độc lập trong dung dịch: nó luôn liên kết với một phân tử nước để tạo thành ion hiđronium H_3O^+ (*)

(*) *Hiệp hội quốc tế về hóa học lý thuyết và ứng dụng IUPAC đề nghị gọi ion* H_3O^+ *là* ***oxonium.***

Ví dụ:

Axit nitrơ HNO_2 là một axit có bazơ liên hợp là ion nitrit NO_2^-

$$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$$

Amoniac NH_3 là bazơ liên hợp của ion amoni NH_4^+:

$$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$$

Cacbon đioxyt, lưu huỳnh đioxyt là những axit khi ở trong nước:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{ion hiđrocacbonat}}{HCO_3^-}$$

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{ion hiđrosunfit}}{HSO_3^-}$$

Các cation kim loại như Fe^{2+} (hoặc chính xác hơn là $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$) là những axit:

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} \rightleftharpoons H^+ + [Fe(OH)(H_2O)_5]^+$$

hoặc viết dưới dạng đơn giản hơn:

$$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Fe(OH)^+$$

■ Một axit có thể giải phóng nhiều proton gọi là **polyaxit** (**).

Đó là trường hợp axit sulfuric H_2SO_4, axit phosphoric H_3PO_4... hoặc ion đicrômat $Cr_2O_7^{2-}$:

$$\underset{\text{ion đicromat}}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + \underset{\text{ion cromat}}{2CrO_4^{2-}}$$

(**) *Trong sự điện ly toàn phần:*

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$$

thì H_2SO_4 *là một điaxit. Trong thực tế thì sự điện ly xảy ra theo hai giai đoạn:*

$$\underset{\text{axit}}{H_2SO_4} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{bazơ}}{HSO_4^-}$$

$$\underset{\text{axit}}{HSO_4^-} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{bazơ}}{SO_4^{2-}}$$

Cũng vậy, CO_3^{2-} *nhận hai proton nhưng theo hai giai đoạn.*

Một bazơ có thể nhận nhiều proton gọi là *polybazơ*. Đó là trường hợp của ion cacbonat CO_3^{2-} hay của etylenđiamin:

$$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$$

■ Một phân tử là axit của một cặp và là bazơ của một cặp khác gọi là **chất lưỡng tính**.

Đó là trường hợp của ion hiđrosunfat, đóng vai trò axit ở cặp HSO_4^- / SO_4^{2-} và đóng vai trò bazơ ở cặp H_2SO_4 / HSO_4^-.

2.1.2. pH của dung dịch

Để đơn giản cách viết, ta ký hiệu **h** *là nồng độ ion* H_3O^+ *:*

$$h = [H_3O^+]$$

Mọi dung dịch nước đều có thể được đặc trưng bằng giá trị pH của nó ; theo định nghĩa, *với dung dịch loãng* :

$$pH = -\lg([H_3O^+]/c^o)$$

trong đó $[H_3O^+]$ biểu thị nồng độ ion hiđroni của dung dịch và c^o là nồng độ quy ước bằng 1,00 $mol.L^{-1}$. Để đơn giản ta viết như sau:

$$\mathbf{pH = -\lg[H_3O^+] = -\log h} \qquad \textbf{(VIII-1)}$$

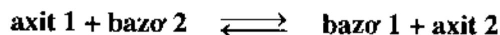
trong biểu thức này nồng độ phải biểu thị theo $mol.L^{-1}$.

<u>*Chú thích:*</u> *Một định nghĩa đầy đủ hơn về* pH *sẽ được nêu ở năm sau.*

▶ **Để luyện tập : BT 1 và 2.**

2.2. Phản ứng axit - bazơ

Vì các proton không tồn tại tự do trong dung dịch nên một **axit 1** chỉ có thể nhường một proton khi có mặt **bazơ 2** có thể nhận proton đó. Phản ứng di chuyển proton tương ứng tạo thành phản ứng axit-bazơ: phương trình phản ứng có dạng sau:



axit 1 + bazơ 2 ⇌ bazơ 1 + axit 2

Nồng độ những chất hóa học có trong phản ứng này khi dung dịch đủ loãng, tuân theo **(VIII.2)** biểu thị sự tồn tại một cân bằng giữa bốn chất :

$$K^0 = \frac{[\text{bazơ 1}].[\text{axit 2}]}{[\text{axit 1}].[\text{bazơ 2}]} \qquad \textbf{(VIII.2)}$$

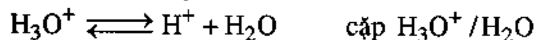
Để xác định **hằng số cân bằng** K^o và dự đoán chiều tiến triển phản ứng cần phân loại các cặp axit/bazơ theo lực của chúng : khả năng trao đổi proton.

Các phản ứng xét trong chương trình này chỉ xảy ra trong dung dịch nước nên khi phân loại ta phải so sánh với *cặp axit/bazơ* của nước.

2.3. Cặp axit / bazơ của nước

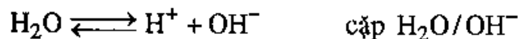
Nước là một chất lưỡng tính:

- nó là bazơ liên hợp của ion hiđroni H_3O^+ :



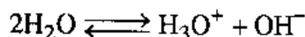
$$H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O \qquad \text{cặp } H_3O^+/H_2O$$

- nó là axit liên hợp của ion hiđroxit OH^- :



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad \text{cặp } H_2O/OH^-$$

Trong dung dịch nước, nước và các ion hiđroxit và hiđroni nằm trong một cân bằng:



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Cân bằng đó được gọi là cân bằng **tự phân proton của nước**, biểu thị sự di chuyển một proton của một phân tử nước đến một phân tử khác và thể hiện như là kết quả của tương tác giữa các cặp H_3O^+/H_2O và H_2O/OH^-. Nó được đặc trưng bằng hằng số cân bằng K_n :

$$K_n = \frac{[H_3O^+]}{c^0}.\frac{[OH^-]}{c^0}$$

hoặc đơn giản hơn là ở dạng nồng độ $mol.L^{-1}$ sau:

$$K_n = [H_3O^+].[OH^-] \qquad \text{(VIII.3)}$$

và gọi là **tích số ion của nước**. Nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ (*hình* 7). Ở 25^oC, $K_n = 1,0.10^{-14}$

Đại lượng pK_n được định nghĩa bởi: $pK_n = -\lg K_n$

Ở 25^oC : $\qquad pK_n = 14,0$

Ký hiệu $pX = -\lg[X]$ thì phương trình *(VIII.3)* có dạng:

$$pK_n = pH + pOH \qquad \text{(VIII.4)}$$

Nhiệt độ (^oC)	K_n	pK_n
0	$0,11.10^{-14}$	14,96
10	$0,30.10^{-14}$	14,53
20	$0,69.10^{-14}$	14,16
25	$1,00.10^{-14}$	14,00
30	$1,48.10^{-14}$	13,83
40	$2,95.10^{-14}$	13,53
50	$5,50.10^{-14}$	13,26
60	$9,55.10^{-14}$	13,02
70	$15,50.10^{-14}$	12,80
80	$25,10.10^{-14}$	12,60
90	$38,00.10^{-14}$	12,42
100	$55,00.10^{-14}$	12,26

H.7. *Các giá trị K_n và pK_n ở các nhiệt độ khác nhau : tích số ion của nước K_n tăng theo nhiệt độ.*

2.4. Hòa một axit hoặc một bazơ trong nước

Như đã học ở phổ thông, khi đưa một axit H*A* hay bazơ liên hợp A^- của nó vào nước sẽ có ba trường hợp sau:

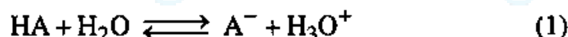
a)	• H*A* không phản ứng với nước • A^- khi đó phản ứng hoàn toàn với nước	• H*A* là *trung tính* ở trong nước • A^- là một *bazơ mạnh* trong nước
b)	• H*A* phản ứng hoàn toàn với nước • A^- khi đó không phản ứng với nước	• H*A* là một *axit mạnh* trong nước • A^- là *trung tính* ở trong nước
c)	• H*A* và A^- đều phản ứng có giới hạn với nước, chúng nằm ở cân bằng trong dung dịch	• H*A* là một *axit yếu* trong nước và bazơ liên hợp A^- của nó là một *bazơ yếu* trong nước

Ở trường hợp cuối có thể đặc trưng phản ứng của H*A* hoặc A^- với nước bằng một hằng số cân bằng gọi là **hằng số axit**.

2.5. Hằng số axit

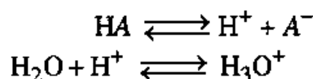
2.5.1. Cặp HA/A⁻

■ Xét một axit yếu H*A* trong nước. Phản ứng xảy ra theo phương trình:



$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \qquad (1)$$

và biểu thị sự di chuyển một proton từ axit H*A* sang bazơ H_2O mà ta biểu thị cụ thể như sau:



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$
$$H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$$

Nồng độ những chất hóa học tham gia trong phương trình (1), trừ nước, tuân theo biểu thức **(VIII.5)**, khi *dung dịch đủ loãng*, biểu thị một cân bằng:

$$K_A = \frac{([A^-]/c^o).([H_3O^+]/c^o)}{([HA]/c^o)} \qquad \text{(VIII.5)}$$

với $c^o = 1,00\ mol.L^{-1}$. Vậy $K_A = \dfrac{[A^-][H_3O^+]}{[HA].c^o}$ hoặc đơn giản hơn:

$$K_A = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \qquad \text{(VIII.6)}$$

Cũng như K_n, K_A là một đại lượng không có thứ nguyên, trong khi các đại lượng nồng độ trong biểu thức đều có thứ nguyên là $mol.L^{-1}$.

Theo định nghĩa:

$$pK_A = -\lg K_A \qquad \textbf{(VIII.7)}$$

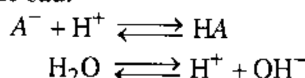
Hằng số K_A được gọi là **hằng số axit** và chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

■ Xét một bazơ yếu trong nước, ví dụ ion A^-, phản ứng xảy ra theo phương trình:



$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad (2)$$

và biểu thị sự di chuyển một proton của axit nước H_2O sang bazơ A^- như cách viết hình thức sau:



$$A^- + H^+ \rightleftharpoons HA$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Cân bằng (2) đặc trưng bằng một hằng số chỉ phụ thuộc nhiệt độ, gọi là *hằng số bazơ*, liên hệ nồng độ các chất trong dung dịch, trừ nước: $K_B = \dfrac{[HA][OH^-]}{[A^-].c^o}$ hoặc đơn giản hơn:

$$K_B = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad \textbf{(VIII.8)} \quad \text{và} \quad pK_B = -\lg K_B$$

Hằng số K_B này không độc lập với K_A. Cụ thể, với cặp axit/bazơ đã nêu ta có:

$$K_A.K_B = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}.\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+][OH^-]$$

hoặc: $$K_A.K_B = [H_3O^+][OH^-] = K_n \qquad \textbf{(VIII.9)}$$

từ đó $$pK_A + pK_B = pK_n \qquad \textbf{(VIII.10)}$$

Do đó một cặp axit/bazơ có thể được đặc trưng bằng hằng số axit K_A hay pK_A (*xem phụ lục 6*).

2.5.2. Các cặp của nước

■ Với cặp H_3O^+/H_2O : $\quad H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+$

$$K_A = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = 1 \quad \text{và} \quad pK_A = 0$$

■ Với cặp H_2O/OH^- : $\quad H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

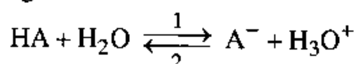
$K_A = [H_3O^+][OH^-] = K_n$ hoặc $pK_A = pK_n = 14{,}0$ ở 25^oC

Ở 25^oC: $pK_A(H_3O^+/H_2O) = 0{,}0$ và $pK_A(H_2O/OH^-) = 14$

2.6. Phân loại các cặp axit /bazơ

2.6.1. Trường hợp các axit và bazơ yếu

■ Một axit yếu là càng mạnh nếu nó nhường proton H^+ càng dễ. Axit càng mạnh thì cân bằng:

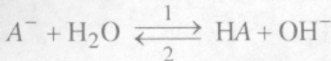


$$HA + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} A^- + H_3O^+$$

chuyển dịch càng mạnh theo chiều **1**. Axit càng mạnh thì hằng số axit K_A càng lớn và pK_A càng nhỏ *(hình 8)*.

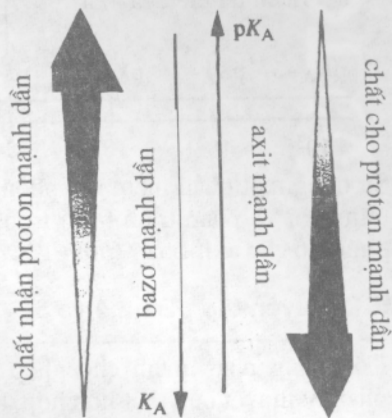
Vậy từ các giá trị K_A hoặc pK_A, có thể phân loại các cặp axit yếu/bazơ yếu.

■ Một bazơ yếu là càng mạnh nếu nó nhận một proton H^+ càng dễ. Bazơ càng mạnh thì cân bằng :



$$A^- + H_2O \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} HA + OH^-$$

chuyển dịch càng mạnh theo chiều **1**. Một bazơ càng mạnh thì hằng số K_B càng lớn và do đó hằng số axit của cặp có chứa nó càng nhỏ, pK_A càng lớn (*hình* 8).



H.8. *Khi pK_A càng lớn thì bazơ càng mạnh và axit liên hợp với nó càng yếu.*

2.6.2 Trường hợp các axit mạnh và bazơ mạnh

• Ion hiđroni H_3O^+ là axit mạnh nhất có thể tồn tại trong nước. Mọi axit mạnh trong dung dịch nước đều mạnh hơn axit H_3O^+. Phản ứng của mọi axit mạnh với nước đều hoàn toàn nên không thể phân loại những axit mạnh trong nước được, ta nói rằng: nước *san bằng* các axit mạnh.

• Ion hiđroxit OH^- là bazơ mạnh nhất có thể tồn tại trong nước. Mọi bazơ mạnh trong dung dịch nước đều mạnh hơn bazơ OH^-. Phản ứng của một bazơ mạnh với nước đều hoàn toàn, do đó không thể phân loại các bazơ mạnh trong nước được. Ta nói rằng nước *san bằng* các bazơ mạnh.

Không thể phân loại các axit mạnh và bazơ mạnh trong nước, nhưng ngược lại, có thể phân loại được chúng trong những dung môi khác.

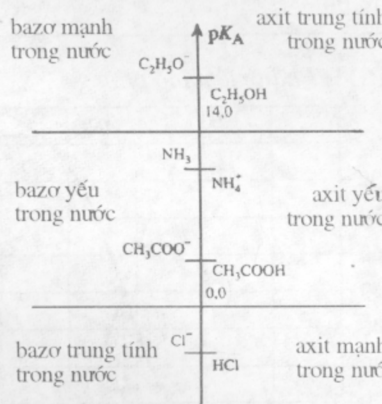
Vì ion hiđroni H_3O^+ là axit mạnh nhất có thể tồn tại trong nước nên mọi axit yếu đều yếu hơn H_3O^+ là axit của cặp H_3O^+/H_2O và mạnh hơn H_2O là axit của cặp H_2O/OH^-.

Vì ion hiđroxit OH^- là bazơ mạnh nhất có thể tồn tại trong nước nên mọi bazơ yếu đều yếu hơn OH^- là bazơ của cặp H_2O / OH^- và mạnh hơn H_2O là bazơ của cặp H_3O^+ /H_2O.

Trong nước, đại lượng pK_A của cặp axit/bazơ yếu phải nằm trong khoảng 0,0 đến 14,0 ở 25°C.

Giá trị pK_A âm đặc trưng cho cặp mà axit là mạnh ở trong nước. Còn pK_A lớn hơn 14 ở 25°C đặc trưng cho cặp mà bazơ là mạnh ở trong nước.

Hình 9 tổng kết những trường hợp khác nhau đã xét.



H.9. *Phân loại các cặp axit/bazơ khác nhau trong nước ở* 25^oC.

2.7. Biểu đồ ưu thế

Mọi cặp axit/bazơ yếu đều đặc trưng bằng hằng số axit:

$$K_A = \frac{[\text{bazơ}].[H_3O^+]}{[\text{axit}]}$$

Sử dụng các định nghĩa của pH và pK_A, ta có:

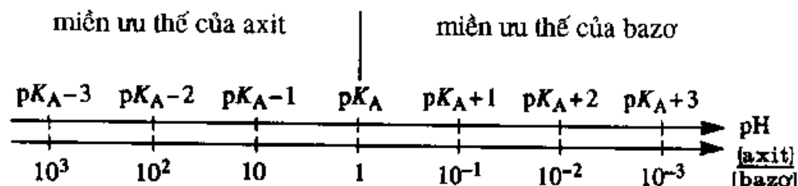
$$\mathbf{p}H = \mathbf{p}K_A + \mathbf{lg}\frac{[\textbf{bazơ}]}{[\textbf{axit}]} \qquad \textbf{(VIII.11)}$$

Nếu $pH = pK_A$, [axit] = [bazơ];

Nếu $pH > pK_A$, [axit] < [bazơ]; bazơ là chất ưu thế;

Nếu $pH < pK_A$, [axit] > [bazơ]; axit là chất ưu thế.

Vậy có thể vẽ một *biểu đồ về miền ưu thế* như ở hình 10.



◀ **H.10.** *Biểu đồ miền ưu thế theo thang pH và những giá trị của tỉ số* $\frac{[axit]}{[bazơ]}$

Sử dụng một phần mềm mô phỏng *(hình 11)* cho phép ta thu được phần trăm axit và phần trăm bazơ trong dung dịch ở mọi giá trị pH: **biểu đồ phân bố các axit bazơ** (*hình* 12 *và* 13).

▶ **Để luyện tập : BT 3,4 và 5**

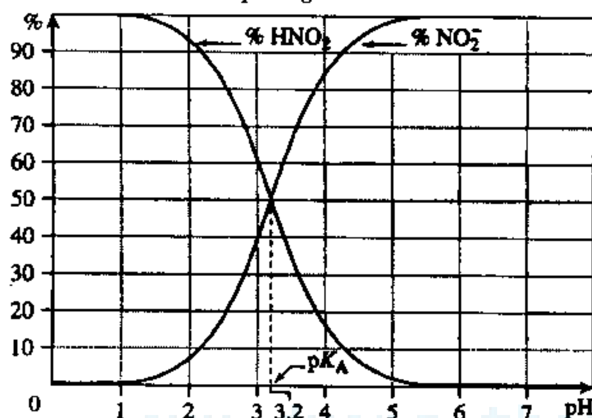
Có những phần mềm cho phép nghiên cứu thành phần lý thuyết của một hỗn hợp, từ đó suy ra sự tiến triển của phản ứng. Những phần mềm này xác định nồng độ mọi chất có mặt bằng cách giải một hệ phương trình thiết lập được từ các phương trình bảo toàn khối lượng và các hằng số cân bằng.

Các kết quả tính, biểu thị dưới dạng biểu đồ, cho phép:

- so sánh các kết quả thực nghiệm và những dữ liệu lý thuyết.
- đưa ra những đồ thị nói chung không thể đạt bằng con đường thực nghiệm (phần trăm các chất có mặt,...)

Nó cũng có thể mô phỏng các phản ứng hóa học và như vậy có thể xác định các chất có ưu thế trong một hệ, nghiên cứu khả năng định lượng được của chuẩn độ... Trình bày các phản ứng trong dung dịch nước và các hằng số đặc trưng của chúng là cơ hội để hướng dẫn đọc và sử dụng chúng. Tuy nhiên, không bao giờ được quên rằng đó chỉ là những *mô phỏng* chỉ tính đến những tính chất mà người sử dụng chọn lựa.

H.11. *Phần mềm mô phỏng.*



H.12. *Biểu đồ phân bố cặp* HNO_2/NO_2^- *có* $pK_A = 3{,}2$.

Xét một dung dịch thu được khi hòa tan, trong số những chất khác, monoaxit HA có hằng số K_A, *nồng độ c. pH của dung dịch phụ thuộc toàn thể những chất có trong dung dịch : nó là biến.*

Axit HA nằm ở hai dạng HA và A^-; *dù cho giá trị pH của dung dịch là bao nhiêu:*

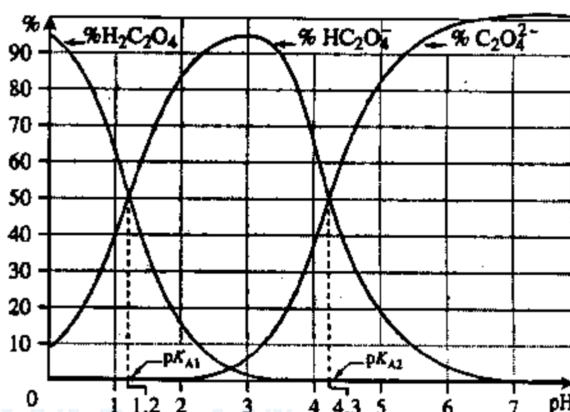
$$c = [HA] + [A^-]$$

ký hiệu *h* là *nồng độ ion hiđroni:*

$$h = [H_3O^+]$$

vậy:
$$c = [HA].\left(1 + \frac{[A^-]}{[HA]}\right) = [HA].\left(1 + \frac{K_A}{h}\right)$$

Từ đó:
$$\frac{[HA]}{c} = \frac{h}{K_A + h} \quad và \quad \frac{[A^-]}{c} = \frac{K_A}{K_A + h}$$



H.13. *Biểu đồ phân bố* $H_2C_2O_4$, $HC_2O_4^-$, *và* $C_2O_4^{2-}$. *Đối với điaxit* H_2A *và các hằng số axit* K_{A1}, K_{A2} *ở nồng độ c :*

$$c = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = [H_2A].\left(1 + \frac{[HA^-]}{[H_2A]} + \frac{[A^{2-}]}{[H_2A]}\right)$$

hay:
$$c = [H_2A]\frac{h^2 + K_{A1}.h + K_{A1}.K_{A2}}{h^2}$$

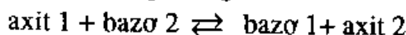
vậy
$$\frac{[H_2A]}{c} = \frac{h^2}{K_{A1}.K_{A2} + K_{A1}.h + h^2}$$

$$\frac{[HA^-]}{c} = \frac{K_{A1}.h}{K_{A1}.K_{A2} + K_{A1}.h + h^2}$$

và
$$\frac{[A^{2-}]}{c} = \frac{K_{A1}.K_{A2}}{K_{A1}.K_{A2} + K_{A1}.h + h^2}$$

2.8. Phản ứng axit-bazơ: phương diện định lượng

Xét lại phản ứng ở *mục* 2.2 với phương trình:


axit 1 + bazơ 2 ⇄ bazơ 1 + axit 2

Hằng số K^o có thể biểu thị theo các hằng số axit của hai cặp trong phản ứng:

$$K^o = \frac{[bazơ1].[axit2]}{[axit1].[bazơ2]} = \frac{[bazơ1].[H_3O^+]}{[axit1]}.\frac{[axit2]}{[H_3O^+].[bazơ2]}$$

nghĩa là:
$$K^o = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{(pK_{A2}-pK_{A1})} \qquad \textbf{(VIII.12)}$$

■ **Trường hợp thứ nhất: $K_{A1} > K_{A2}$ hay $pK_{A1} < pK_{A2}$**

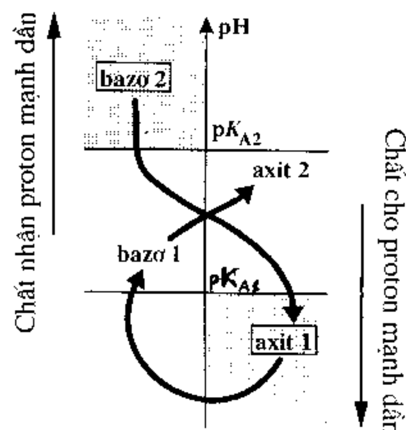
Trong những điều kiện này, $K^o > 1$; axit 1 và bazơ 2 có những miền ưu thế tách biệt. Có thể tìm lại được phản ứng xảy ra dựa vào *quy tắc γ (hình 14).*

Phản ứng được coi là **định lượng**, nghĩa là phản ứng được coi là hầu như hoàn toàn nếu $K^o > 10^3$: đó là trường hợp phản ứng giữa HNO_2 và NH_3 *(hình 15)* với hằng số $K^o = 10^6$. Trong quá trình phản ứng định lượng, **chất phản ứng giới hạn** thực tế bị loại bỏ khỏi hỗn hợp phản ứng.

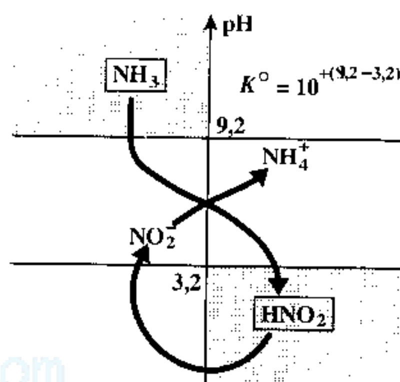
■ **Trường hợp thứ hai: $K_{A1} < K_{A2}$ hay $pK_{A1} > pK_{A2}$.**

Trong những điều kiện này $K^o < 1$; axit 1 và bazơ 2 có một phần miền ưu thế là chung.

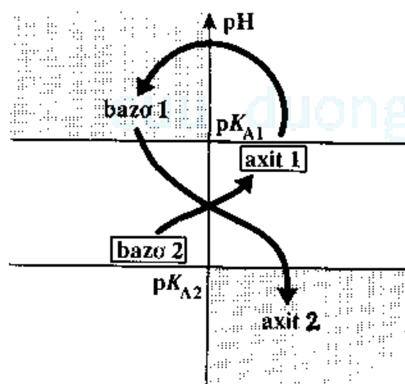
Phản ứng có thể tìm lại được khi vẽ một chữ γ ngược (*hình* 16). Nó bị giới hạn và có thể bỏ qua nếu $K^o < 10^{-3}$. Đó là trường hợp của phản ứng giữa ion axetat CH_3COO^- và ion amoni NH_4^+ (*hình* 17) hoặc là axit axetic CH_3COOH với nước (*hình* 18).



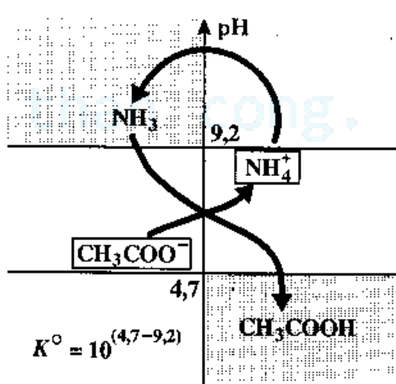
H.14. *Khi bazơ và axit có những miền ưu thế tách biệt thì hằng số phản ứng lớn hơn 1. Khi vẽ một biểu đồ miền ưu thế theo chiều thẳng đứng thì có thể tìm lại được phản ứng xảy ra bằng cách vẽ chữ γ xuất phát từ chất mang tính bazơ mạnh nhất.*



H.15. *Phản ứng định lượng giữa chất nhận proton mạnh nhất* NH_3 *và chất cho proton mạnh nhất* HNO_2.

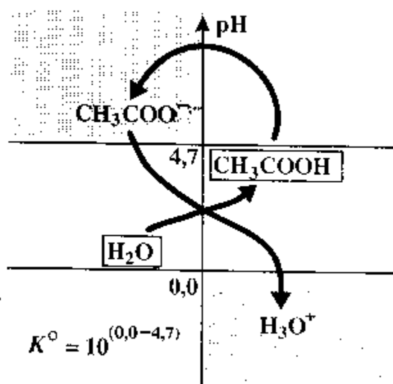


H.16. *Khi bazơ và axit có một phần miền ưu thế chung thì hằng số phản ứng nhỏ hơn 1. Vẽ giản đồ miền ưu thế thẳng đứng, ta có thể tìm lại phản ứng xảy ra bằng cách vẽ chữ γ ngược xuất phát từ chất có tính bazơ yếu nhất.*



H.17. *Phản ứng giữa ion axetat và amoni là không định lượng; hằng số phản ứng có giá trị là* $K^o = 10^{-4,5} = 3,2.10^{-5}$.

H.18. *Phản ứng của axit axetic với nước cũng rất bị giới hạn, hằng số phản ứng có giá trị:* $K^o = 2,0.10^{-5}$. ▶



2.9. Phản ứng ưu thế

Một phản ứng gọi là *ưu thế* khi nồng độ những chất đa số *(hình 19)* chỉ phụ thuộc vào tiến độ của phản ứng này.

Trong gần đúng bậc nhất, ta chấp nhận rằng một phản ứng axit-bazơ là ưu thế nếu:

- Nó liên quan đến những chất ta đưa từ đầu vào dung dịch hoặc là nước.

- Hằng số phản ứng của nó ít nhất lớn hơn 10^3 lần hằng số các phản ứng khác giữa các chất có thể có trong dung dịch và không quên những phản ứng với H_2O.

Các ion H_3O^+ và OH^- chỉ tham gia vào phản ứng ưu thế nếu chúng có mặt ngay từ đầu trong dung dịch; không kể đến các ion này do nước tạo ra.

Thành phần cuối cùng của hệ tạo bởi hỗn hợp các axit hay bazơ là kết quả của sự **chồng chất** nhiều phản ứng.

Để xác định bằng tính toán trạng thái cuối cùng của hệ, ta chấp nhận rằng có thể coi đó là kết quả **nối tiếp** các phản ứng giữa các chất đưa vào từ đầu hoặc mới xuất hiện từ những phản ứng này.

Các phản ứng được kể đến theo trật tự giảm dần các hằng số K^o của chúng: phản ứng đầu tiên là phản ứng giữa **chất nhận proton mạnh nhất với chất cho proton mạnh nhất, tức là giữa bazơ mạnh nhất và axit mạnh nhất.**

Ta minh họa phương pháp này bằng trường hợp đơn giản sau.

■ Các chất ở trong dung dịch được phân loại thành đa số, thiểu số và rất thiểu số tùy theo nồng độ của chúng. Nói chung người ta chấp nhận thứ tự phân loại như sau:

[đa số] ≥ 100 [thiểu số]

≥ 10000 [rất thiểu số]

■ Khi cân đối các chất ta thường bỏ qua:

- Nồng độ một chất thiểu số so với một chất đa số;

- Nồng độ chất rất thiểu số so với một chất thiểu số.

■ Nước là chất rất đa số trong dung dịch nước nhưng lại không bao giờ có mặt khi cân đối các chất.

H.19. *Các chất đa số, thiểu số và rất thiểu số.*

Áp dụng 1

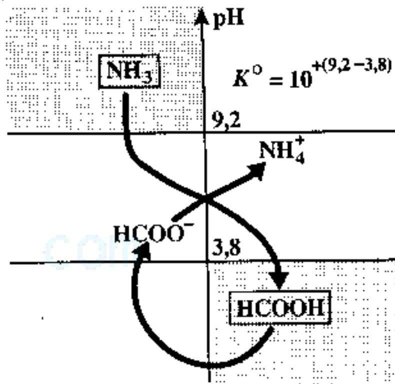
Pha 250,0 mL *dung dịch bằng cách hòa tan* $1{,}0.10^{-2}$ *mol amoniac* NH_3 *và* $3{,}0.10^{-2}$ *mol axit formic* HCOOH.

1) *Xác định thành phần cuối của hệ.*

2) *Từ đó suy ra giá trị* pH *gần đúng của dung dịch.*

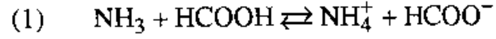
$pK_{A1}(HCOOH/HCOO^-) = 3{,}8$; $pK_{A2}(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2$.

1) Trên trục pH thẳng đứng, ta đặt những cặp có mặt dựa vào thứ tự các giá trị pK_A của chúng, và gạch dưới những chất ta đưa vào từ đầu, ở đây là NH_3 và HCOOH (*hình* 20).



H.20. *Amoniac và axit formic có những miền ưu thế tách biệt: phản ứng xảy ra có hằng số lớn hơn* 1.

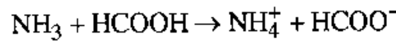
Hai chất này có các miền ưu thế tách biệt nhau; phản ứng giữa chúng có hằng số cân bằng lớn hơn 1:



(1) $NH_3 + HCOOH \rightleftarrows NH_4^+ + HCOO^-$

$$K_1^0 = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = 10^{(9,2-3,8)} = 10^{5,4} \text{ vậy } K_1^0 = 2{,}5.10^5.$$

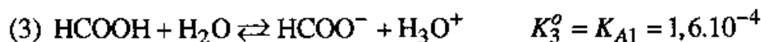
Phản ứng được coi là gần như hoàn toàn. **Sự cân đối chất đầu tiên như sau:**

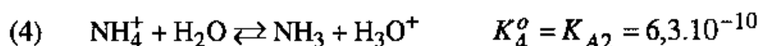


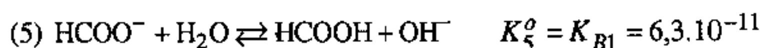
	NH_3 +	HCOOH →	NH_4^+ +	$HCOO^-$
C ban đầu ($mol.L^{-1}$)	0,04	0,12	0	0
C ở cân đối đầu tiên ($mol.L^{-1}$)	ε	0,08	0,04	0,04

Vậy dung dịch chứa axit formic, ion amoni NH_4^+ và formiat $HCOO^-$ coi như là các chất chủ yếu. Các phản ứng xảy ra liên quan đến những chất này và nước. Chúng xảy ra theo thứ tự của các giá trị K^o (*hình* 21).

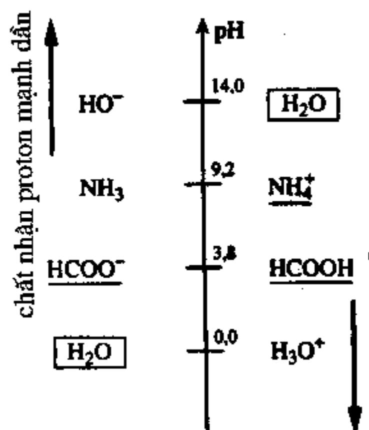

$$(2)\ HCOOH + HCOO^- \rightleftarrows HCOO^- + HCOOH \qquad K_2^o = 1$$


$$(3)\ HCOOH + H_2O \rightleftarrows HCOO^- + H_3O^+ \qquad K_3^o = K_{A1} = 1{,}6.10^{-4}$$


$$(4)\ NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+ \qquad K_4^o = K_{A2} = 6{,}3.10^{-10}$$


$$(5)\ HCOO^- + H_2O \rightleftarrows HCOOH + OH^- \qquad K_5^o = K_{B1} = 6{,}3.10^{-11}$$

Phản ứng (2) không làm ảnh hưởng đến thành phần của hệ; các phản ứng (3),(4) và (5) có các hằng số cân bằng rất nhỏ; không có một biến đổi đáng kể nồng độ các chất do phản ứng đầu tiên (1): phản ứng này là *phản ứng ưu thế* duy nhất.



H.21. *Mọi phản ứng có mặt đ... có hằng số cân bằng nhỏ hơn ... các chất đa số được gạch dưới.*

Vậy thành phần cuối cùng của hệ là:

$$[HCOOH] = 8{,}0.10^{-2}\,mol.L^{-1}$$

và $[NH_4^+] = [HCOO^-] = 4{,}0.10^{-2}\,mol.L^{-1}$

$$[NH_3] = \frac{[NH_4^+][HCOO^-]}{[HCOOH].K_1^0} = 8{,}0.10^{-8}\,mol.L^{-1}$$

Giá trị nồng độ $[NH_3]$ cho thấy sự cân đối các chất biểu thị nồng độ các chất HCOOH, NH_4^+ và $HCOO^-$ là đúng và phản ứng (1) là phản ứng ưu thế duy nhất.

2) Ở cân bằng, pH được xác định từ nồng độ c... axit và bazơ của cặp này hay cặp khác:

$$pH = 3{,}8 + \lg\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 0{,}5$$

Hoặc:

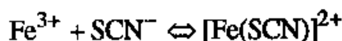
$$pH = 9{,}2 + \lg\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 3{,}5$$

▶ **Để luyện tập: BT 6,7 và 13.**

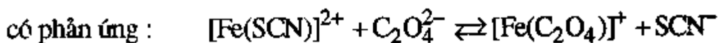
3 Cân bằng tạo phức

3.1. Ví dụ và định nghĩa

Một ống nghiệm chứa khoảng 1 mL dung dịch sắt (III) clorua màu da cam, nồng độ $0{,}1\ mol.L^{-1}$. Thêm vài giọt dung dịch không màu kali thioxianat $0{,}1\ mol.L^{-1}$: dung dịch vẫn trong suốt nhưng có màu đỏ máu. Đó là màu của ion sắt (III) thioxianat $[Fe(SCN)]^{2+}$


$$Fe^{3+} + SCN^- \Leftrightarrow [Fe(SCN)]^{2+}$$

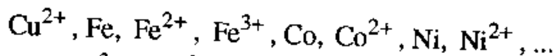
Thêm dần một dung dịch đặc không màu của natri oxalat: màu đỏ biến mất, thay vào đó là màu xanh lá cây nhạt của ion sắt (III) oxalat $[Fe(C_2O_4)]^+$ do


có phản ứng : $\quad [Fe(SCN)]^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows [Fe(C_2O_4)]^+ + SCN^-$

$[Fe(SCN)]^{2+}$ và $[Fe(C_2O_4)]^+$ là những ví dụ về **ion phức** còn được gọi là *hợp chất phối trí*.

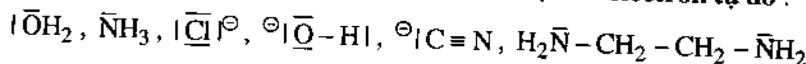
Phức chất là một cấu trúc đa nguyên tử, tạo thành từ một nguyên tử hay một cation trung tâm, liên kết với những phân tử hay ion gọi là phối tử hay ligan.

■ **Nguyên tử hoặc ion trung tâm** phải có khả năng nhận những đôi electron, tức là phải có những *lỗ trống* ; nó thường là nguyên tố chuyển tiếp:

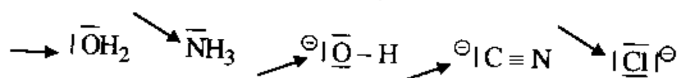


tuy nhiên các ion Ca^{2+}, Mg^{2+} và Ag^{+} cũng có thể tạo ra phức chất.

■ **Ligan** là những phân tử hoặc ion có ít nhất một **đôi electron tự do** :

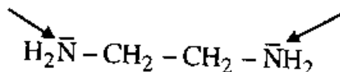


Ligan liên kết với nguyên tử hoặc ion trung tâm chỉ bằng một liên kết gọi *ligan một liên kết* (monodentat), ví dụ:

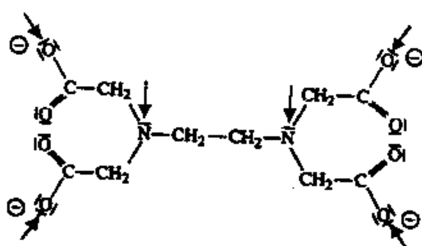


trong đó, mũi tên chỉ đôi electron phối trí.

Những trường hợp còn lại gọi là *ligan đa liên kết* (polydentat), ví dụ: 1, 2-diamin etan (hay etylen diamin), thường ký hiệu là "*en*", là *ligan hai liên kết* (bidentat)



ion etylendiamintetraaxetat (EDTA) thường kí hiệu là Y^{4-}, là *ligan sáu liên kết (hình 22).*



H.22. *Ion etylendiamin tetraaxetat* (EDTA) *là ligan sáu liên kết.*

Số liên kết đơn tạo nên bởi nguyên tử hoặc ion trung tâm với các ligan gọi là **số phối trí**. Đó cũng là số ligan đơn liên kết bao quanh ion trung tâm.

Danh pháp phức chất nêu ở *phụ lục 5*: *Danh pháp trong hóa hữu cơ.*

Ví dụ về phức chất :

tên	công thức	số phối trí
ion điammin bạc(I)	$[Ag(NH_3)_2]^+$	2
ion tetraammin kẽm(II)	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	4
ion tetraxyanua đồng(II)	$[Cu(CN)_4]^{2-}$	4
penta cacbonyl sắt	$[Fe(CO)_5]$	5
ion hexaaqua sắt (III)	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	6
ion trietylen điamin niken (II)	$[Ni(en)_3]^{2+}$	6

Cấu trúc không gian của phức phụ thuộc vào tỷ lệ hợp thức của nó. Các phức có thể có dạng thẳng, tứ diện đều, vuông phẳng, tháp đôi, bát diện...

Sử dụng lý thuyết VSEPR và *quy tắc 18 electron* (*xem chương 4*) (*hình 23 và 24a* và *b*) có thể biết được cấu trúc không gian của phức.

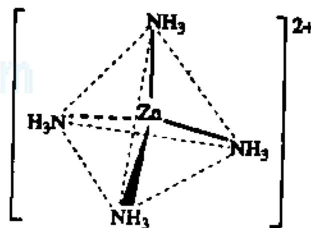
Zn có số thứ tự nguyên tố Z = 30 ; Zn^{2+} có 28 electron.

Kripton đứng sau kẽm có 36 electron. Vì vậy Zn^{2+} có thể nhận 4 đôi electron, liên kết với 4 phân tử amoniac ; $\bar{N}H_3$ là ligan đơn liên kết, tạo ra ion $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

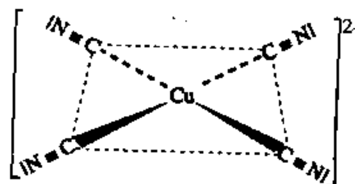
H.23. *Sự tạo thành* $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ *từ* Zn^{2+} *và* NH_3.



ion điammin bạc (I)
(thẳng)



ion tetraammin kẽm (II)
(tứ diện)

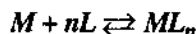


ion tetraxyanua đồng (II)
(vuông phẳng)

H.24a. *Cấu trúc hình học của một số phức.*

3.2. Sự tạo phức trong dung dịch : các hằng số đặc trưng

Gọi M là nguyên tử hoặc ion có các lỗ trống electron và L là một phân tử hoặc ion đơn liên kết. Giả sử M liên kết với n ligian L tạo thành ML_n theo phương trình tổng thể :



$$M + nL \rightleftarrows ML_n$$

Trong cân bằng này, M là **chất nhận** ligan L, ML_n là **chất cho** ligan. Có sự tương tự giữa phức ML_n, **chất cho ligan L** và polyaxit AH_n là **chất cho proton** H^+. Từ một phức đã cho ta suy ra một cặp **chất cho/chất nhận**, ví dụ : M / ML_n. Ta gặp lại vấn đề này *ở mục 6*.

Phương trình trên được đặc trưng bằng một hằng số cân bằng, gọi là **hằng số tạo phức tổng thể** hay **hằng số bền** (*), ký hiệu là β_n :

$$\beta_n = \frac{[ML_n]/c^o}{([M]/c^o)([L]/c^o)^n}$$

hoặc : $$\beta_n = \frac{[ML_n].c^{on}}{[M][L]^n} \text{ với } c^o = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$$

hay đơn giản hơn : $$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \qquad \text{(VIII.13)}$$

β_n là một hằng số chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

β_n là hằng số không thứ nguyên. Các nồng độ trong biểu thức (VIII.13) đều biểu thị theo mol.L^{-1}.

Thường hay dùng nghịch đảo của hằng số này, gọi là **hằng số phân ly tổng thể của phức** (constante globale de dissociation) ký hiệu là K_{dg} :

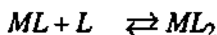
$$K_{dg} = 1/\beta_n$$

và $$pK_{dg} = -\lg K_{dg} = \lg \beta_n \qquad \text{(VIII.14)}$$

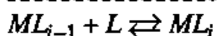
Có dung dịch chứa ion trung tâm M, ligan L vào sẽ liên tiếp tạo thành các phức ML, ML_2, ML_3, ..., ML_i, ..., ML_n theo các phương trình phản ứng :



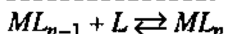
$$M + L \rightleftarrows ML$$



$$ML + L \rightleftarrows ML_2$$



$$ML_{i-1} + L \rightleftarrows ML_i$$



$$ML_{n-1} + L \rightleftarrows ML_n$$

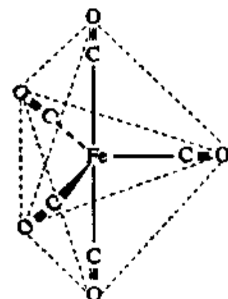
Mỗi phản ứng trên có một hằng số cân bằng riêng, gọi là **hằng số tạo thành nối tiếp**, sao cho khi cân bằng :

$$K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[L].[ML_{i-1}]} \qquad \text{(VIII.15)}$$

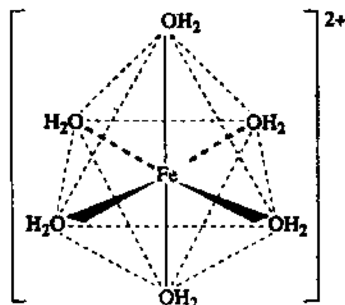
K_{fi} càng lớn thì phản ứng tạo thành phức ML_i càng là định lượng và phức này càng bền.

Nghịch đảo hằng số này gọi là **hằng số phân ly nối tiếp**, ký hiệu là K_{di} :

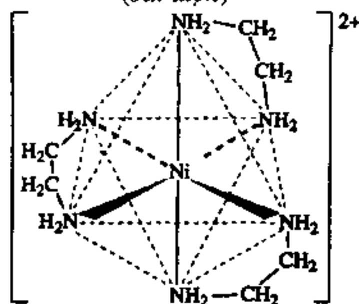
$$K_{di} = 1/K_{fi} \quad \text{và} \quad pK_{di} = -\lg K_{di} = \lg K_{fi}$$



pentacacbonyl-sắt
(*tháp đôi đáy tam giác*)



ion hexaaqua sắt (II)
(*bát diện*)



ion trietylendiamin niken (II)
(*bát diện*)

H.24b. *Cấu trúc hình học của một số phức.*

(*) *Hằng số β_n càng lớn thì phản ứng tạo phức càng là định lượng và sự phân ly của phức này càng khó ; vì vậy mà gọi β_n là* hằng số bền.

■ β_n và K_{fi} liên hệ với K_{dg} và K_{di} :

$$\beta_n = \prod_{i=1}^{n} K_{fi} \quad \text{hoặc} \quad \lg\beta_n = \sum_{i=1}^{n} \lg K_{fi}$$

$$K_{dg} = \prod_{i=1}^{n} K_{di} \quad \text{hoặc} \quad \lg K_{dg} = \sum_{i=1}^{n} \lg K_{di}$$

và :
$$pK_{dg} = \sum_{i=1}^{n} pK_{di} \qquad \textbf{(VIII.16)}$$

■ K_{fk} và K_{dk} được xác định qua β_k và β_{k-1} :

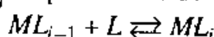
$$\beta_k = \prod_{i=1}^{k} K_{fi} \quad \text{và} \quad \beta_{k-1} = \prod_{i=1}^{k-1} K_{fi} \quad \text{vậy } K_{fk} = \frac{1}{K_{dk}} = \frac{\beta_k}{\beta_{k-1}}$$

và :
$$\lg K_{fk} = pK_{dk} = \lg\beta_k - \lg\beta_{k-1} \qquad \textbf{(VIII.17)}$$

Mọi hằng số trên đều chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và đều không có thứ nguyên. *Phụ lục 6* cho những giá trị thường dùng nhất trong thực tế.

3.3. Miền ưu thế

Khi thêm dần các ligan L vào dung dịch chứa ion trung tâm M và giả thiết là chúng tạo thành kế tiếp các phức $ML, ML_2, ML_3, \ldots ML_i, \ldots ML_n$. Phương trình tạo phức ML_i từ phức trước đó có dạng :



$$ML_{i-1} + L \rightleftarrows ML_i$$

với $K_{fi} = \dfrac{[ML_i]}{[L][ML_{i-1}]}$, nghĩa là : $\lg K_{fi} = pK_{di} = -\lg[L] + \lg[\dfrac{[ML_i]}{[ML_{i-1}]}$

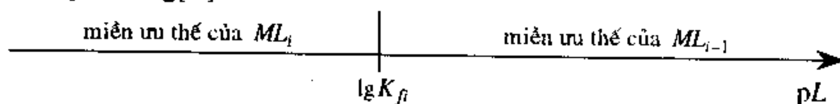
có thể viết lại là : $-\lg[L] = \lg K_{fi} - \lg\dfrac{[ML_i]}{[ML_{i-1}]}$

cuối cùng ta có :
$$pL = \lg K_{fi} + \lg\frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]} \qquad \textbf{(VIII.18)}$$

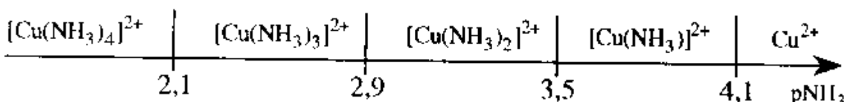
Khi $pL = pK_{di}, [ML_i] = [ML_{i-1}]$
Khi $pL > pK_{di}, [ML_i] < [ML_{i-1}]$: ML_{i-1} là chất ưu thế
Khi $pL < pK_{di}, [ML_i] > [ML_{i-1}]$: ML_i là chất ưu thế

Phương trình **(VIII-18)** cùng dạng với phương trình **(VIII-11)** ; vì vậy ta cũng rút ra những kết luận tương tự.

Cũng như với các cặp axit-bazơ (các chất cho - nhận proton), ta cũng có thể vẽ **biểu đồ ưu thế định tính** cho các cặp chất cho - chất nhận ligan theo $pL = -\lg[L]$:



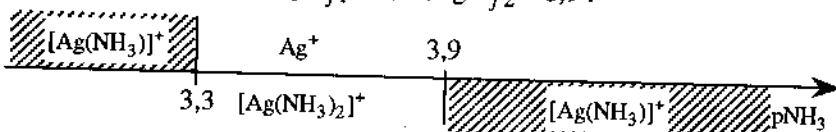
Ví dụ các phức của ion đồng (II) với amoniac có các hằng số : $\lg K_{f1} = 4,1$, $\lg K_{f2} = 3,5$, $\lg K_{f3} = 2,9$, $\lg K_{f4} = 2,1$ biểu đồ ưu thế như sau :



Chú ý rằng pL càng lớn thì nồng độ ligan L càng nhỏ và ion kim loại càng kém tạo phức. Điều này cũng có nghĩa là miền ưu thế của kim loại tương ứng với những giá trị lớn nhất của pL.

Trong trường hợp này, phức có các hằng số bền (K_{fi}) giảm khi i tăng.

Tuy nhiên không phải khi nào cũng vậy. Ví dụ với các phức của ion bạc (I) với amoniac, ta có : $\lg K_{f1} = 3{,}3$; $\lg K_{f2} = 3{,}9$:

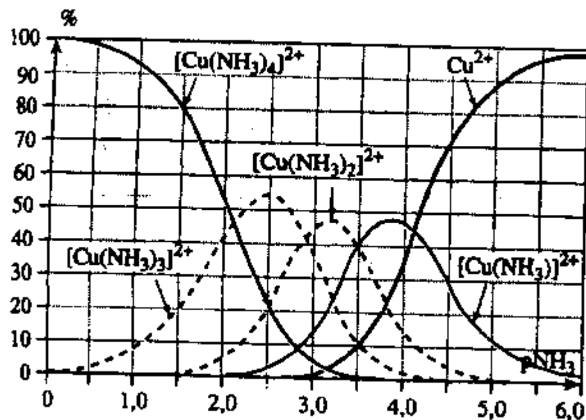


Biểu đồ ưu thế này cho thấy ammin bạc (I) có **hai miền ưu thế tách biệt**. Ta sẽ thấy (*xem* §3.4) rằng nó phân hóa và không bao giờ là chất ưu thế : nó không bền.

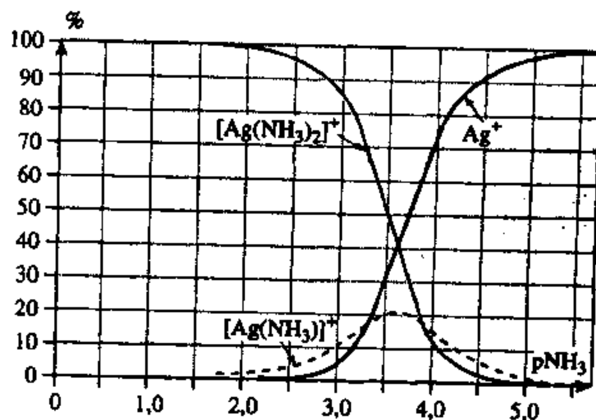
Nếu dùng phần mềm mô phỏng có thể vẽ được các **biểu đồ phân bố các chất** (*hình* 25 và 26).

Qua bài tập ta thấy cũng có thể vẽ được biểu đồ ưu thế theo $pM = -\lg[M]$.

► **Để tập luyện : B.T. 8 và 9.**



H.25. *Biểu đồ phân bố các phức của amoniac với ion* Cu^{2+} *theo* $pNH_3 = -\lg[NH_3]$



H.26. *Biểu đồ phân bố các phức của amoniac với ion* Ag^+ *theo* $pNH_3 = -\lg[NH_3]$. *Ion phức* $[Ag(NH_3)]^+$ *không bao giờ là loại ưu thế.*

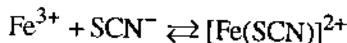
3.4. Tạo phức cạnh tranh; hằng số phản ứng

Ta giới hạn xét hai trường hợp đơn giản:

- Một ion trung tâm có thể phản ứng với hai ligan L và L';
- Một ligan L có thể phản ứng với hai ion trung tâm M và M'.

3.4.1. Cạnh tranh giữa hai ligan

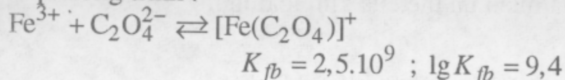
Xét lại thí nghiệm ở *mục* 3.1. Khi phản ứng với các ion thioxianat SCN^-, các ion sắt (III) Fe^{3+} tạo phức màu đỏ là ion thioxianato sắt (III) $[Fe(SCN)]^{2+}$ theo phương trình sau:



$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftarrows [Fe(SCN)]^{2+}$$

$$K_{fa} = 1{,}0.10^3 \; ; \; \lg K_{fa} = 3{,}0$$

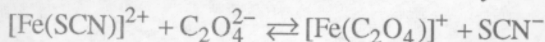
Các ion sắt (III) cũng tạo với ion oxalat $C_2O_4^{2-}$ phức là ion oxalato sắt (III) $[Fe(C_2O_4)]^+$ theo phương trình :



$$Fe^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows [Fe(C_2O_4)]^+$$

$$K_{fb} = 2{,}5.10^9 \;;\; \lg K_{fb} = 9{,}4$$

Ion oxalato sắt (III) $[Fe(C_2O_4)]^+$ bền hơn ion thioxianato sắt (III) $[Fe(SCN)]^{2+}$ $(K_{fb} > K_{fa})$: Việc thêm các ion oxalat vào dung dịch chứa các ion thioxianato sắt (III) làm biến mất ion này theo phương trình:



$$[Fe(SCN)]^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows [Fe(C_2O_4)]^+ + SCN^-$$

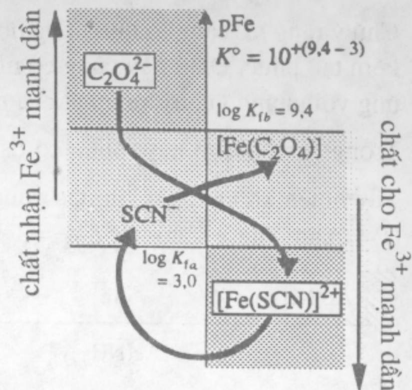
với hằng số cân bằng :

$$K^0 = \frac{[[Fe(C_2O_4)]^+][SCN^-]}{[C_2O_4^{2-}][[Fe(SCN)]^{2+}]}$$

ta có: $$K^0 = \frac{[[Fe(C_2O_4)]^+][SCN^-][Fe^{3+}]}{[C_2O_4^{2-}][Fe^{3+}][[Fe(SCN)]^{2+}]} = \frac{K_{fb}}{K_{fa}} = 2{,}5.10^6.$$

phản ứng có thể coi như là hoàn toàn.

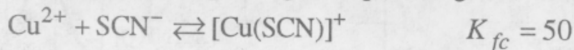
Trong trường hợp đặc biệt này khi hai phức có cùng một công thức tương tự ([*ML*]), ta có thể dự đoán phản ứng có thể xảy ra dựa vào biểu đồ *chất nhận* Fe^{3+} /*chất cho* Fe^{3+} mà các cặp được đặt trên trục *pFe* theo các giá trị của $\lg K_f$. Chiều của phản ứng mà hằng số cân bằng lớn hơn 1 là chiều của chất nhận Fe^{3+} mạnh nhất phản ứng với chất cho Fe^{3+} mạnh nhất. Có thể tìm thấy lại điều này theo quy tắc γ *(hình 27).*



H.27. *Chất nhận ion* Fe^{3+} *mạnh nhất là ion oxalat* $C_2O_4^{2-}$ *phản ứng với chất cho ion* Fe^{3+} *mạnh nhất là ion thioxianato sắt (III)* $[Fe(SCN)]^{2+}$. *Kết quả này dựa vào quy tắc γ.*

3.4.2. Cạnh tranh giữa hai ion trung tâm

Thêm vài giọt dung dịch kali thioxianat 0,1 $mol.L^{-1}$ vào một ống nghiệm chứa khoảng 1mL dung dịch xanh lơ đồng (II) sulfat 0,1 $mol.L^{-1}$, dung dịch chuyển sang màu xanh lá cây rất đẹp. Đó là màu của thioxianato đồng (II) $[Cu(SCN)]^+$ tạo ra theo phương trình phản ứng sau:



$$Cu^{2+} + SCN^- \rightleftarrows [Cu(SCN)]^+ \qquad K_{fc} = 50$$

Lại thêm từng giọt dung dịch sắt (III) clorua 0,1 $mol.L^{-1}$: dung dịch chuyển sang màu đỏ đặc trưng của ion phức $[Fe(SCN)]^{2+}$ tạo ra theo phương trình phản ứng:



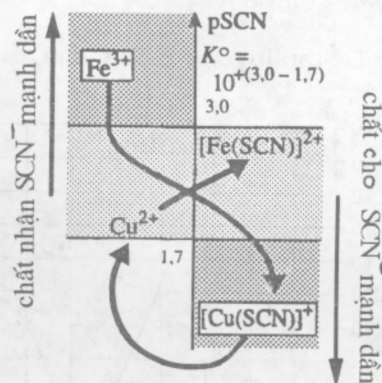
$$[Cu(SCN)]^+ + Fe^{3+} \rightleftarrows [Fe(SCN)]^{2+} + Cu^{2+}$$

với hằng số cân bằng: $$K_0 = \frac{[[Fe(SCN)]^{2+}][Cu^{2+}]}{[[Cu(SCN)]^+][Fe^{3+}]}$$

hay: $$K^0 = \frac{[[Fe(SCN)]^{2+}][Cu^{2+}][SCN^-]}{[Fe^{3+}][SCN^-][[Cu(SCN)]^+]} = \frac{K_{fa}}{K_{fc}} = 20$$

Ion thioxianato sắt (III) $[Fe(SCN)]^{2+}$ là phức bền hơn ion thioxianato đồng (II) $[Cu(SCN)]^+$, vì vậy có phản ứng trên.

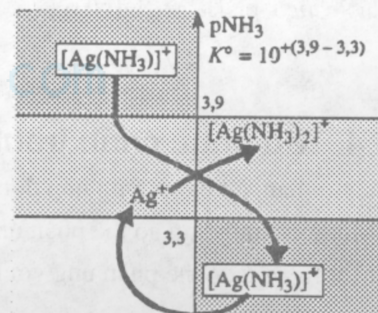
Sử dụng biểu đồ ưu thế *chất nhận ligan và chất cho ligan* với các cặp có giá trị $\lg K_f$ được vạch thứ tự trên trục *pSCN*, ta thu được kết quả trên vì hai phức có công thức tương tự ([*ML*]). Chiều của phản ứng mà hằng số cân bằng lớn hơn 1 là chiều chất nhận mạnh nhất phản ứng với chất cho mạnh nhất. Có thể thấy rõ chiều phản ứng dựa vào quy tắc γ *(hình 28).*



H.28. *Chất nhận ligan* SCN^- *mạnh nhất là ion sắt (III)* Fe^{3+}, *phản ứng với chất cho ligan* SCN^- *mạnh nhất là ion thioxianato đồng (II)* $[Cu(SCN)]^+$.

Những biểu đồ như trên cũng cho phép dự đoán sự phân hóa một phức có những miền ưu thế tách biệt. *(hình 29)*

Khi các phức không còn cùng số ligan thì vấn đề khó hơn.



H.29. *Ion ammin bạc (I)* $[Ag(NH_3)]^+$ *thể hiện như một chất cho và chất nhận ligan* NH_3 *đều mạnh nhất: vậy ion này không bền, nó phân hóa một phần thành các ion bạc (I) và điammin bạc (I)* $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Áp dụng 2

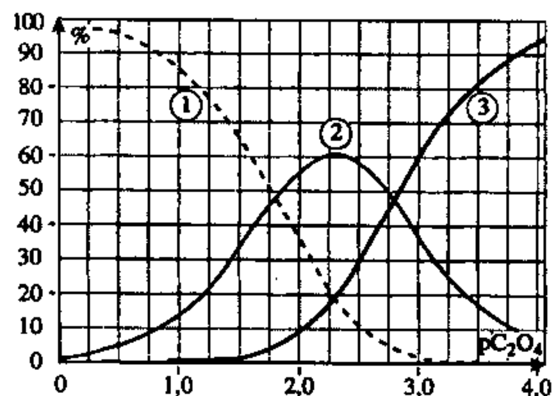
Hình 30 là mô phỏng việc thêm dung dịch natri oxalat nồng độ $c_1 = 1{,}00\ mol.L^{-1}$ vào thể tích $V_2 = 10{,}0\ mL$ dung dịch cadmi nitrat nồng độ $c_2 = 0{,}100\ mol.L^{-1}$.

Các đường cong trên biểu đồ cho biết biến đổi phần trăm mỗi loại Cd^{2+}, $[CdC_2O_4]$, $[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}$ theo giá trị của $pC_2O_4 = -lg[C_2O_4^{2-}]$

1) *Nhận dạng ba đường cong.*

2) *Xác định các hằng số tạo thành nối tiếp và tổng thể của ion phức. Vẽ biểu đồ ưu thế của ba loại đó trên trục chia độ theo pC_2O_4.*

3) *Với $[C_2O_4^{2-}] = 1{,}00.10^{-2}\ mol.L^{-1}$ và bỏ qua sự pha loãng, xác định nồng độ của mỗi loại trên đồ thị.*

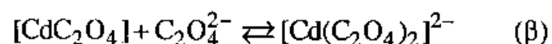


H.30. *Biểu đồ phân bố thu được từ mô phỏng việc thêm dung dịch natri oxalat vào dung dịch cadmi nitrat.*

1) Sự tạo thành hai phức xảy ra theo hai phương trình sau:



$$Cd^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows [CdC_2O_4] \quad (\alpha)$$



$$[CdC_2O_4] + C_2O_4^{2-} \rightleftarrows [Cd(C_2O_4)_2]^{2-} \quad (\beta)$$

Khi $pC_2O_4 = -lg[C_2O_4^{2-}]$ lớn thì $[C_2O_4^{2-}]$ nhỏ và các phản ứng trên sẽ ít hy vọng: Cd^{2+} là phần tử đa số.

Khi pC_2O_4 giảm thì những phản ứng trên xảy ra theo chiều tạo thành $[CdC_2O_4]$ và $[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}$.

Đồ thị ① tương ứng với $[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}$, đồ thị ② ứng với $[CdC_2O_4]$ và ③ là Cd^{2+}.

2) Với phản ứng (α):

$$K_\alpha = K_{f1} = \frac{[[CdC_2O_4]]}{[Cd^{2+}][C_2O_4^{2-}]}$$

Khi (2) và (3) cắt nhau:

$$[Cd^{2+}] = [CdC_2O_4]$$

và : $pC_2O_4 = -lg[C_2O_4^{2-}] = lg K_{f1}$

từ đó $lg K_{f1} = 2{,}8$ và $K_{f1} = 6{,}3.10^2$

Với phản ứng (β) :

$$K_\beta = K_{f2} = \frac{[[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}]}{[[CdC_2O_4]][C_2O_4^{2-}]}$$

Khi ① và ② cắt nhau:

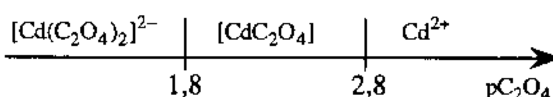
$$[[CdC_2O_4]] = [[Cd(C_2O_4)]^{2-}]$$

và: $pC_2O_4 = -lg[C_2O_4^{2-}] = lg K_{f2}$

từ đó: $lg K_{f2} = 1{,}8$ nên $K_{f2} = 63$

Với các hằng số toàn phần $\beta_1 = K_{f1} = 6{,}3.10^2$ và $\beta_2 = K_{f1}.K_{f2}$, nghĩa là: $\beta_2 = 4{,}0.10^4$

Biểu đồ thế của ba loại chứa cadmi:



3) Khi $pC_2O_4 = -lg[C_2O_4^{2-}] = 2{,}00$, phần trăm các chất có mặt được đọc trên biểu đồ: Cd^{2+} : 9% ; $[CdC_2O_4]$: 55% và $[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}$: 36%.

Khi bỏ qua sự pha loãng, sự bảo toàn nguyên tố cadmi biểu thị như sau:

$$[Cd^{2+}] + [[CdC_2O_4]] + [[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}] = 0{,}100 mol.L^{-1}$$

từ đó:

$$[Cd^{2+}] = 9{,}0.10^{-3} mol.L^{-1}.$$

$$[[CdC_2O_4]] = 5{,}5.10^{-2} mol.L^{-1}$$

và $[[Cd(C_2O_4)_2]^{2-}] = 3{,}6.10^{-2} mol.L^{-1}$

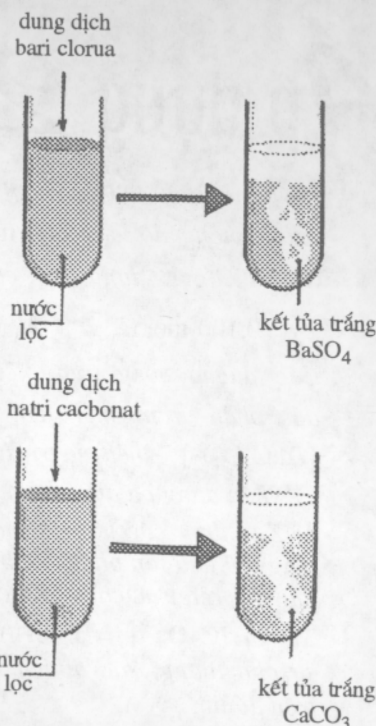
▶ **Để luyện tập: BT 15,16.**

4 Cân bằng kết tủa

4.1. Hòa tan một hợp chất ion trong nước; tích tan

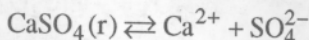
4.1.1. Sự hòa tan canxi sunfat

Cho vào bình tam giác chứa 50 mL nước cất một thìa canxi sunfat $CaSO_4$ rồi khuấy cho đến khi tan hết. Thêm hai thìa nữa và lại khuấy: một lượng chất rắn trắng còn lại trong dung dịch. Lọc dung dịch rồi lấy nước lọc vào hai ống nghiệm và thực hiện các thử nghiệm mô tả ở *hình 31*. Các thử nghiệm này cho thấy nước lọc có chứa các ion sulfat SO_4^{2-} và canxi Ca^{2+}.



H.31. *Các thử nghiệm thực hiện ở nước lọc thu được khi lọc dung dịch bão hòa canxi sunfat chứng tỏ rằng nước lọc chứa các ion sunfat* SO_4^{2-} *và các ion canxi* Ca^{2+}.

Hỗn hợp thu được ở trạng thái bão hòa, gồm có **chất rắn** thường gọi là **kết tủa**, nằm cân bằng với các ion hợp phần của nó theo phương trình cân bằng:



$$CaSO_4(r) \rightleftarrows Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

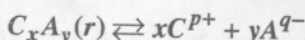
Cân bằng này được đặc trưng bằng một **hằng số cân bằng**, ký hiệu là K_s, liên hệ **nồng độ các ion** trong **dung dịch bão hòa**:

$$K_s = \frac{[Ca^{2+}]}{c^o}.\frac{[SO_4^{2-}]}{c^o} \text{ hay } K_s = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{c^{o2}} \text{ với } c^o = 1{,}00 \text{ mol.L}^{-1};$$

hoặc đơn giản là: $K_s = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$ trong đó các nồng độ biểu thị theo mol.L^{-1}. Ở 25^oC: $K_s(CaSO_4) = 7{,}9.10^{-6}$.

4.1.2. Khái quát hóa

Xét một dung dịch bão hòa chứa một hợp chất ion ít tan, công thức là C_xA_y, nằm cân bằng với các ion C^{p+} và A^{q-} theo phương trình :



$$C_xA_y(r) \rightleftarrows xC^{p+} + yA^{q-}$$

Cân bằng này đặc trưng bằng một hằng số gọi là **tích tan**, ký hiệu là K_s và chỉ liên quan đến những ion tham gia vào phản ứng và chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ:

$$K_s = ([C^{p+}]/c^o)^x.([A^{q-}]/c^o)^y \qquad \textbf{(VIII.19)}$$

hoặc: $K_s = \dfrac{[C^{p+}]^x.[A^{q-}]^y}{c^{o(x+y)}}$, với $c^o = 1{,}00 \text{ mol.L}^{-1}$

Đơn giản hơn và biểu thị nồng độ theo $mol.L^{-1}$, ta có:

$$K_s = [C^{p+}]^x[A^{q-}]^y \qquad \textbf{(VIII.20)}$$

Ta cũng định nghĩa: $$pK_s = -\lg K_s \qquad \textbf{(VIII.21)}$$

Ví dụ:

Với bạc clorua: $K_s(AgCl) = [Ag^+][Cl^-] = 1{,}9.10^{-10}$

Với bạc cromat: $K_s(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 1{,}6.10^{-12}$

Phản ứng hòa tan ở trên có thể coi như có:

- Một **chất nhận anion** C^{p+} và một **chất cho anion** C_xA_y; ta có cặp C^{p+}/C_xA_y;
- Một **chất nhận cation** A^{q-} và một **chất cho cation** C_xA_y; ta có cặp A^{q-}/C_xA_y.

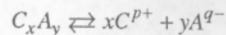
4.1.3. Tích tan và độ tan

Có thể tích V dung dịch nước bão hòa một chất tan. Ta gọi *độ tan s* của chất tan này là thương số giữa lượng chất tan đã hòa tan và thể tích V của dung dịch bão hòa đó ở nhiệt độ đã cho. Nó thường được biểu thị bằng $mol.L^{-1}$.

Độ tan s của một hợp chất ion liên quan với tích tan K_s. Hệ thức này được trình bày ở *hình 32.*

Có hợp chất ion C_xA_y hòa tan cho các ion C^{p+} và A^{q-}. Giả thiết chúng không phản ứng với nước.

Phương trình hòa tan có dạng:



$$C_xA_y \rightleftarrows xC^{p+} + yA^{q-}$$

suy ra:

$$[C^{p+}] = x.s \text{ và } [A^{q-}] = y.s$$

Biểu thức $K_s = [C^{p+}]^x[A^{q-}]^y$ *sẽ là:*

$$K_s = (x.s)^x(y.s)^y = x^x.y^y.s^{x+y}$$

từ đó $$s = \left(\frac{K_s}{x^x.y^y}\right)^{\left(\frac{1}{x+y}\right)}$$

Vậy, với bạc clorua AgCl:

$$s = [Ag^+] = [Cl^-] = (K_s)^{1/2}$$
$$= 1,4.10^{-5} mol.L^{-1}$$

với bạc cromat Ag_2CrO_4 :

$$s' = 1/2[Ag^+] = [CrO_4^{2-}]$$
$$= [(K'_s/4)]^{1/3}$$
$$= 7,4.10^{-5} mol.L^{-1}$$

H.32. *Độ tan của chất rắn ion liên quan đến tích tan. Chú ý rằng chất rắn có tích tan nhỏ nhất không nhất thiết sẽ ít tan nhất vì còn phụ thuộc vào số nguyên tử của các nguyên tố có mặt trong chất rắn ion đó.*

4.2. Điều kiện kết tủa

Xét hệ hóa học gồm có các tiểu phân $C_xA_y(r)$, C^{p+} và A^{q-}. Có hai trường hợp xảy ra:

■ Khi ba tiểu phân này cùng tồn tại ở cân bằng, dung dịch là bão hòa và các nồng độ $[C^{p+}]_{cb}$ và $[A^{q-}]_{cb}$ phải sao cho :

$$K_s = [C^{p+}]_{cb}^x[A^{q-}]_{cb}^y$$

■ Khi không có chất rắn, dung dịch không bão hòa, hệ nằm ngoài cân bằng hóa học.

Ta xét **thương số của phản ứng** (hoặc *tích ion* hay *tích các hoạt độ*) Q_r định nghĩa bởi :

$$Q_r = [C^{p+}]^x[A^{q-}]^y \qquad \textbf{(VIII.22)}$$

Khi chưa có kết tủa: $Q_r < K_s$

Khi bắt đầu kết tủa: $Q_r = K_s$ *(xem hình 33)*

Vậy, từ giá trị của Q_r có thể xác định được là kết tủa có tồn tại hay không, ở cân bằng với các ion của nó:

- **Khi thêm một hợp chất ion vào nước nguyên chất mà tích ion Q_r còn nhỏ hơn tích tan K_s thì hợp chất còn tan và dung dịch chưa bão hòa.**
- **Khi thêm dung dịch chứa các ion C^{p+} vào dung dịch chứa các ion A^{q-} thì sẽ có kết tủa ngay khi mà:**

$$Q_r = [C^{p+}]^x[A^{q-}]^y = K_s$$

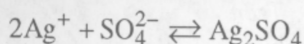
Áp dụng 3

Trộn 10,0 mL *dung dịch natri sunfat với* 10,0 mL *dung dịch bạc nitrat, cả hai đều có nồng độ là* $c = 8,0.10^{-2} mol.L^{-1}$. *Bạc sunfat có kết tủa hay không? Dữ kiện :* $K_s(Ag_2SO_4) = 1,5.10^{-5}$.

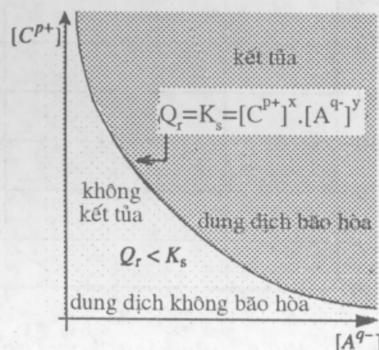
Xác định nồng độ các ion bạc(1) và sunfat trong hỗn hợp, có xét đến sự pha loãng và giả thiết là không có kết tủa:

$$[Ag^+] = [SO_4^{2-}] = c/2 = 4,0.10^{-2} mol.L^{-1}.$$

Phương trình kết tủa có dạng:



$$2Ag^+ + SO_4^{2-} \rightleftarrows Ag_2SO_4 \qquad K^0 = \frac{1}{K_s} = 6,7.10^4$$



H.33. *Điều kiện kết tủa chất rắn C_xA_y theo các nồng độ ion C^{p+} và A^{q-}.*

Tính tích ion Q_r :

$$Q_r = [Ag^+]^2.[SO_4^{2-}] = (4,0.10^{-2})^2.(4,0.10^{-2}) = 6,4.10^{-5}$$

Vì $Q_r > K_s$ nên bạc sunfat kết tủa. Sau khi kết tủa tạo thành, dung dịch còn lại là bão hòa với tích ion mới Q'_r và $Q'_r = K_s$.

4.3. Miền tồn tại kết tủa

Điều kiện kết tủa nêu ở trên cho phép ta vẽ được **biểu đồ tồn tại kết tủa**. Vì chất kết tủa nằm duy nhất trong pha riêng nên khái niệm ưu thế không có nghĩa. Vấn đề là **kết tủa tồn tại hoặc không**.

Ví dụ:

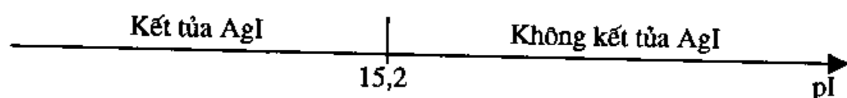
Thêm dung dịch kali iodua vào dung dịch bạc nitrat 0,1 mol.L^{-1} *với giả thiết không làm thay đổi thể tích hệ. Tính giá trị* $pI = -\lg[I^-]$ *để* AgI *kết tủa. Dữ kiện:* $pK_s(AgI) = 16,2$.

Biết rằng sẽ có kết tủa ngay khi $Q_r = K_s(AgI)$. Vì $Q_r = [Ag^+][I^-]_{kt}$ nên:

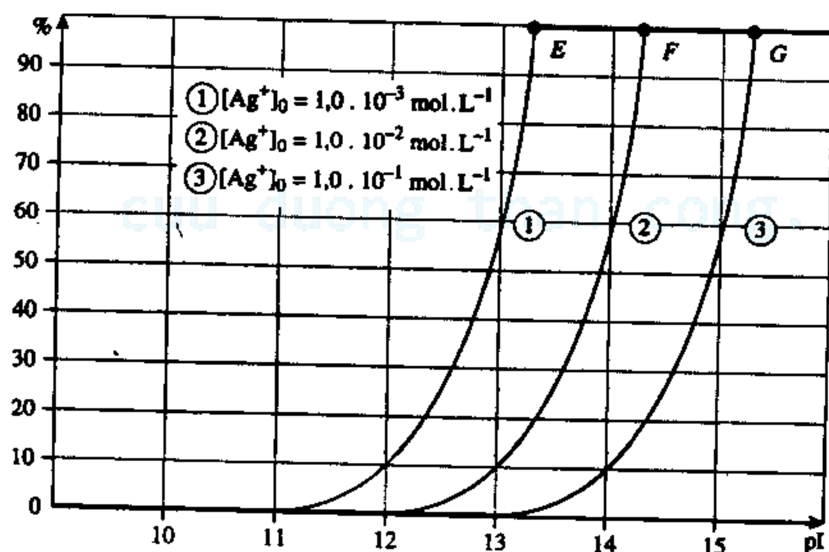
$$[I^-]_{kt} = \frac{K_s(AgI)}{[Ag^+]} \text{ hay } pI_{kt} = pK_s(AgI) - pAg$$

Vậy kết tủa tạo ra ngay khi $[I^-] \geq [I^-]_{kt}$, nghĩa là, vì pI là nghịch biến với $[I^-]$: $pI \leq pI_{kt}$.

Với dung dịch có ion Ag^+ nồng độ 0,10 mol.L^{-1} thì kết tủa AgI tạo thành nếu $pI \leq 15,2$. Từ đó ta biết được miền tồn tại AgI:



Khi dùng phần mềm mô phỏng có thể vẽ được biểu đồ phân bố các phần tử: rõ ràng xuất hiện giới hạn tồn tại của kết tủa. Giới hạn đó phụ thuộc vào nồng độ cation *(hình 34)*.

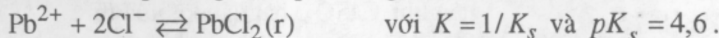


H.34. *Phần trăm ion bạc* Ag^+ *trong dung dịch phụ thuộc theo* $pI = -\lg[I^-]$ *khi thêm dung dịch iodua kali vào dung dịch bạc nitrat nồng độ c. Kết tủa bắt đầu khi* $pI_{kt} = pK_s(AgI) - pAg = pK_s(AgI) - pc$. *Trên đồ thị điều đó tương ứng với những điểm góc E, F, G mà vị trí của chúng phụ thuộc vào c.*

4.4. Kết tủa cạnh tranh; hằng số phản ứng

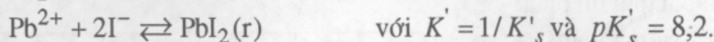
4.4.1. Thí nghiệm

Thêm vài giọt dung dịch natri clorua $0{,}1\ mol.L^{-1}$ vào ống nghiệm chứa khoảng 1 ml dung dịch chì (II) nitrat nồng độ $0{,}1\ mol.L^{-1}$: Kết tủa trắng $PbCl_2$ xuất hiện theo phương trình phản ứng sau:



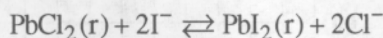
$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows PbCl_2(r) \qquad \text{với } K = 1/K_s \text{ và } pK_s = 4{,}6.$$

Làm lại nhưng thay dung dịch natri clorua bằng dung dịch kali iodua; kết tủa vàng PbI_2 tạo thành theo phương trình sau:



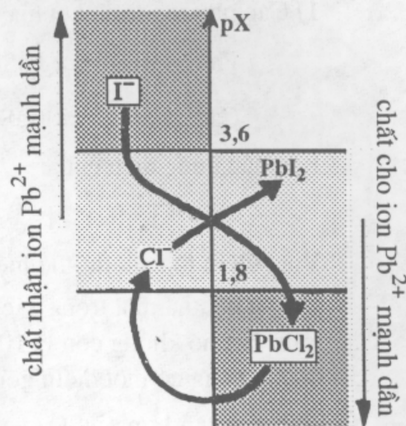
$$Pb^{2+} + 2I^- \rightleftarrows PbI_2(r) \qquad \text{với } K' = 1/K'_s \text{ và } pK'_s = 8{,}2.$$

Thêm từng giọt dung dịch kali iodua vào ống nghiệm có kết tủa chì clorua; kết tủa trắng biến mất và kết tủa vàng PbI_2 xuất hiện theo phương trình cân bằng sau:



$$PbCl_2(r) + 2I^- \rightleftarrows PbI_2(r) + 2Cl^-$$

Phản ứng này chứng tỏ rằng chì iodua ít tan hơn chì clorua như ta thấy khi so sánh các giá trị K_s và K'_s, vì chúng tương ứng với những kết tủa có công thức tương tự (MX_2).



H.35. *Chất nhận ion Pb^{2+} mạnh nhất, ion I^-, phản ứng với chất cho ion Pb^{2+} mạnh nhất, $PbCl_2$. Biểu đồ vẽ cho trường hợp :*

$$[Pb^{2+}] = 0{,}10\ mol.L^{-1}$$

với các giá trị 1,8 và 3,6 là những giới hạn kết tủa tương ứng của $PbCl_2$ và PbI_2.

4.4.2. Giải thích

Cân bằng này có thể đặc trưng bằng một hằng số K^o liên hệ nồng độ ion các chất tan có mặt:

$$K^0 = \frac{[Cl^-]^2}{[I^-]^2}.$$

Có thể liên hệ nó với các tích tan:

$$K^0 = \frac{[Cl^-]^2}{[I^-]^2} = \frac{[Cl^-]^2.[Pb^{2+}]}{[I^-]^2.[Pb^{2+}]} = \frac{K_s}{K'_s} = 4{,}0.10^3.$$

Vì là trường hợp các chất tan có công thức tương tự (MX_2) nên dễ dàng đoán được chiều của phản ứng định lượng bằng cách vẽ biểu đồ chất cho và chất nhận ion M^{2+}, trong đó có miền tồn tại của kết tủa. Có thể thấy được phản ứng giữa chất nhận mạnh nhất và chất cho mạnh nhất bằng cách vẽ chữ γ lên biểu đồ *(hình 35)*.

Ngược lại, phương pháp này có thể dẫn đến kết quả sai khi *kết tủa không có công thức tương tự* (MX và $M'X_2$ hay MX và MX'_2 chẳng hạn).

Khó khăn này gặp ở *bài tập* 22.

Áp dụng 4

Hình 36 là kết quả mô phỏng việc thêm dung dịch natri sunfat $1{,}0\ mol.L^{-1}$ vào $10{,}0\ mL$ dung dịch canxi clorua $0{,}10\ mol.L^{-1}$ và chì nitrat $0{,}10\ mol.L^{-1}$. Các đường cong biểu thị biến thiên của phần trăm các ion Ca^{2+} và Pb^{2+} khi trộn dung dịch theo $pSO_4 = -\lg[SO_4^{2-}]$. Thực nghiệm cho thấy chì sunfat ít tan hơn canxi sunfat.

1) *Nhận dạng các đường cong.*

2) *Từ đó, bỏ qua sự pha loãng, tính các tích tan của $CaSO_4$ và $PbSO_4$.*

1) Các phương trình kết tủa có dạng:



$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows PbSO_4(r) \qquad (\alpha)$$



$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows CaSO_4(r) \qquad (\beta)$$

Ban đầu dung dịch chứa:

$$[Pb^{2+}] = [Ca^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Việc thêm ion sunfat thể hiện ở sự giảm pSO_4; Khi sự kết tủa một trong các ion bắt đầu thì phần trăm của nó không còn là 100% nữa mà giảm và đường cong có một điểm góc.

$PbSO_4$ ít tan hơn $CaSO_4$ và hai ion kim loại có cùng nồng độ đầu nên $PbSO_4$ kết tủa trước. Sự kết tủa đó xuất hiện ở điểm góc tương ứng với giá trị nhỏ nhất của $[SO_4^{2-}]$, tức là ứng với giá trị lớn nhất của pSO_4. Do đó đồ thị ① ứng với Ca^{2+} và đồ thị ② ứng với Pb^{2+}.

2) Trên đồ thị thấy $PbSO_4$ kết tủa ở:

$$pSO_4 = 6,8$$

tức là: $[SO_4^{2-}] = 1,6.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

từ đó: $K_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,6.10^{-8}$

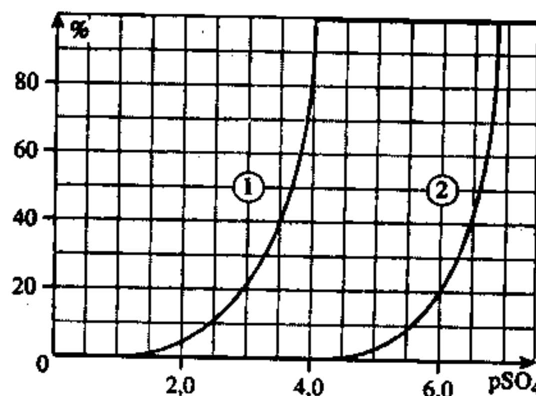
hay: $pK_s(PbSO_4) = 7,8$

$CaSO_4$ kết tủa ở $pSO_4 = 4,0$, tức là: $[SO_4^{2-}] = 1,0.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Vì bỏ qua sự pha loãng, $[Ca^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, nên khi $CaSO_4$ bắt đầu kết tủa thì:

$$K_s = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,0.10^{-5}$$

hay $pK_s(CaSO_4) = 5,0$



H.36. *Biểu đồ phân bố thu được từ việc mô phỏng sự thêm dung dịch natri sulfat vào dung dịch canxi clorua và chì nitrat.*

▶ **Để luyện tập: B.T 10.**

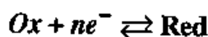
5 Cân bằng oxi hóa - khử (oxydoréduction)

5.1. Một số định nghĩa

• **Chất khử là một phân tử hay ion có khả năng cho một hay nhiều electron.**

• **Chất oxi hóa là một phân tử hay ion có khả năng nhận một hay nhiều electron.**

Hai định nghĩa này bổ sung cho nhau. Mỗi chất oxi hóa **Ox** đều có một chất khử **Red** tương ứng theo sơ đồ hình thức sau:



$$Ox + ne^- \rightleftarrows \textbf{Red}$$

Cách viết này cho thấy khả năng chuyển từ chất Ox sang chất Red hoặc ngược lại bằng cách truyền electron. Đó là cách viết hình thức vì electron nói chung không tồn tại ở trạng thái tự do.

Chất oxi hóa và chất khử liên quan với nhau như vậy được gọi là các chất **liên hợp**. Chúng tạo ra một **cặp redox**, kí hiệu **Ox/Red**.

Như đã học ở phổ thông, mỗi cặp redox được đặc trưng bằng một hằng số chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ: **thế redox chuẩn**, kí hiệu là E^o, biểu thị bằng von (*xem chương* 9).

Ví dụ:

Nguyên tố sắt tham gia vào nhiều cặp redox khác nhau:

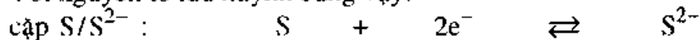


cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} : $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$



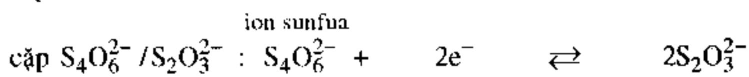
cặp Fe^{2+}/Fe : $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Fe$

Với nguyên tố lưu huỳnh cũng vậy:



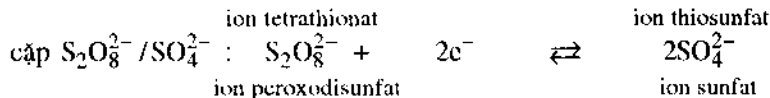
cặp S/S^{2-} : $S + 2e^- \rightleftarrows S^{2-}$

ion sunfua



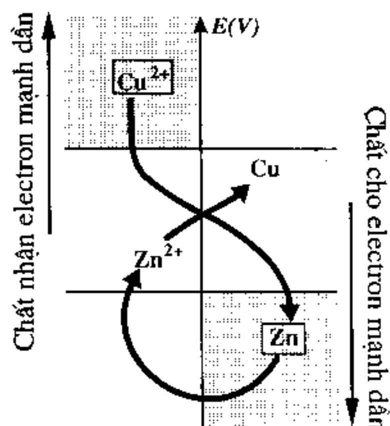
cặp $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$: $S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 2S_2O_3^{2-}$

ion tetrathionat — ion thiosunfat



cặp $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$: $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 2SO_4^{2-}$

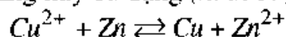
ion peroxodisunfat — ion sunfat



H.37. *Chất nhận electron mạnh hơn,* Cu^{2+}, *phản ứng với chất cho electron mạnh hơn, Zn. Phản ứng xảy ra giữa* Cu^{2+} *và Zn gọi là* phản ứng tự nhiên: *tìm ra phản ứng đó bằng cách vẽ chữ γ.*

5.2. Phản ứng redox

Đưa bột kẽm vào dung dịch đồng (II) sunfat và lắc. Ban đầu dung dịch màu xanh lơ, sau trở thành không màu và xuất hiện bột đồng màu đỏ. Phương trình của phản ứng này có dạng *(hình 37)*:



$$Cu^{2+} + Zn \rightleftarrows Cu + Zn^{2+}$$

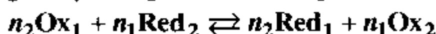
Nó thể hiện sự truyền electron từ chất khử *Zn* của cặp có E^0 nhỏ hơn sang chất oxi hóa Cu^{2+} của cặp có E^0 lớn hơn. Phản ứng này là ví dụ về phản ứng redox.

Một cách tổng quát, giữa hai cặp Ox_1/Red_1 và Ox_2/Red_2 với hai quá trình tương ứng:



$Ox_1 + n_1e^- \rightleftarrows Red_1$ $\qquad$ $Ox_2 + n_2e^- \rightleftarrows Red_2$

sẽ có một cân bằng với phương trình cân bằng :



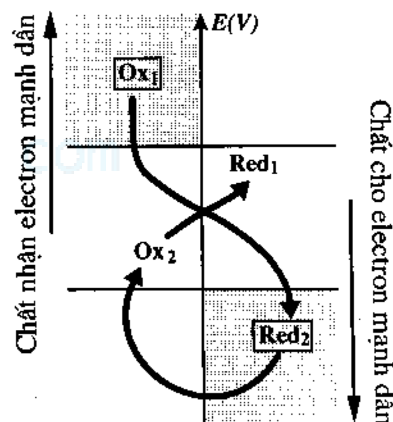
$$n_2Ox_1 + n_1Red_2 \rightleftarrows n_2Red_1 + n_1Ox_2$$

biểu diễn sự trao đổi electron giữa hai cặp này. Phản ứng đó được đặc trưng bằng một hằng số cân bằng; khi mọi chất đều nằm trong dung dịch ta có:

$$K^0 = \frac{[Red_1]^{n_2}[Ox_2]^{n_1}}{[Ox_1]^{n_2}[Red_2]^{n_1}} \qquad \text{(VIII.23)}$$

Hằng số này lớn hơn 1 khi chất nhận electron mạnh hơn (tức là chất oxi hóa mạnh hơn) phản ứng với chất cho electron mạnh hơn (tức là chất khử mạnh hơn) *(hình 38)*. Ở phổ thông ta đã biết dự đoán từ những giá trị E^0, chiều của phản ứng (khi đó được gọi là *phản ứng tự nhiên*).

Ta sẽ xét ở chương 9 việc xác định hằng số này và lập miền ưu thế và miền tồn tại.



H.38. *Khi chất nhận electron mạnh hơn (là chất thuộc về cặp có E^0 lớn hơn) phản ứng với chất cho electron mạnh hơn (là chất thuộc về cặp có E^0 nhỏ hơn), phản ứng được gọi là tự nhiên: hằng số của nó lớn hơn* 1.

6 Các phản ứng trong dung dịch: sự trao đổi các hạt giữa chất cho và chất nhận

6.1. Biểu diễn thống nhất các phản ứng trong dung dịch

Những phản ứng nghiên cứu ở trên đều liên quan đến việc trao đổi các hạt giữa hai **cặp**. Mỗi cặp gồm:

- Một **chất cho** hạt: axit H_nA, phức ML_n, kết tủa MX_n, chất khử Red;
- Một **chất nhận** hạt: bazơ A^{n-}, Nguyên tử hay ion trung tâm *M* (hay ligan *L*), cation C^{p+} (hay anion A^{q-}), chất oxi hóa Ox;

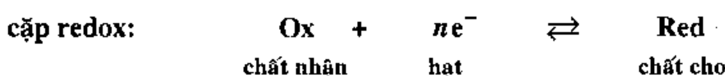
Các hạt được trao đổi tương ứng là: proton, ligan (hay nguyên tử hoặc ion trung tâm M), anion (hay cation), electron.

Cách viết hình thức các cặp này là tương tự:


cặp axit-bazơ: $A^{n-} + nH^+ \rightleftarrows H_nA$


phản ứng tạo phức: $M + nL \rightleftarrows ML_n$


phản ứng kết tủa: $C^{n+} + nX^- \rightleftarrows CX_n$


cặp redox: Ox + ne^- $\rightleftarrows$ Red

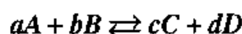
chất nhận **hạt** **chất cho**

Các phản ứng trao đổi các hạt giữa hai cặp có thể đặc trưng bằng các hằng số cân bằng tương ứng.

6.2. Hệ thức Guldberg - Waage

6.2.1. Định nghĩa

■ Xét các chất A, B, C và D đều ở trong **dung dịch** loãng và có thể phản ứng theo phương trình cân bằng sau:



$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

Ta gọi thương số phản ứng, ký hiệu bằng Q_r, là đại lượng:

$$Q_r = \frac{([C]/c^o)^c.([D]/c^o)^d}{([A]/c^o)^a.([B]/c^o)^b} \quad \text{với } c^o = 1{,}00 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Theo tiến độ của phản ứng, nồng độ các chất thay đổi và Q_r cũng vậy.

Khi đạt đến cân bằng, Q_r có giá trị không đổi và gọi là **hằng số cân bằng**; nó độc lập với cách đạt tới trạng thái cân bằng. Với các chất và một dung môi đã cho, nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ T, vì vậy ký hiệu là $K^o(T)$.

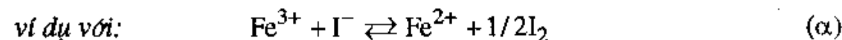
Ở cân bằng:

$$Q_{r_{cb}} = K^o(T)$$

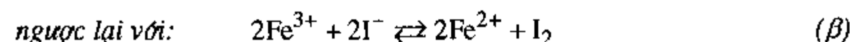
với $$Q_{r,cb} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b[c^o]^{(c+d-a-b)}} \text{ và } c^o = 1{,}00 \text{ mol.L}^{-1} \quad \textbf{(VIII.24)}$$

Hệ thức này được biết với tên gọi **hệ thức Gulberg - Waage** hay *định luật tác dụng khối lượng*, mặc dù không có một khối lượng hay tác dụng nào ở cách viết này:

Chú thích: $K^o(T)$ *phụ thuộc vào các hệ số hợp thức được dùng để viết phương trình cân bằng:*


ví dụ với: $Fe^{3+} + I^- \rightleftarrows Fe^{2+} + 1/2 I_2$ (α)

thì: $$K^o_\alpha(T) = \frac{[Fe^{2+}][I_2]^{1/2}}{[Fe^{3+}][I^-]}$$


ngược lại với: $2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftarrows 2Fe^{2+} + I_2$ *(β)*

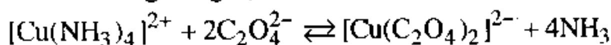
thì $$K^0_\beta(T) = \frac{[Fe^{2+}]^2[I_2]}{[Fe^{3+}][I^-]^2} = (K^0_\alpha(T))^2$$

■ Khi một chất không ở trong dung dịch (ví dụ chứa một chất lỏng không trộn lẫn, tạo ra một pha khác với dung dịch hoặc hệ chứa một chất rắn) hoặc khi một trong các chất trong hệ đóng vai trò dung môi thì nó không xuất hiện trong hệ thức biểu thị hằng số cân bằng. Để đơn giản cách viết ta thường dùng biểu thức đơn giản hóa cho hệ thức biểu thị cân bằng, các nồng độ vì vậy cần phải biểu thị bằng $mol.L^{-1}$:

$$K^0 = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad \textbf{(VIII-25)}$$

6.2.2. Các ví dụ về cách viết hằng số cân bằng

■ Mọi chất đều ở trong dung dịch:



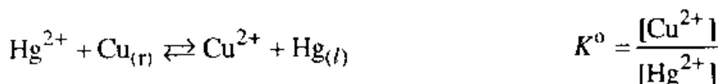
$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftarrows [Cu(C_2O_4)_2]^{2-} + 4NH_3$$

$$K^0 = \frac{[[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}][NH_3]^4}{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}][C_2O_4^{2-}]^2}$$

■ Một trong các chất là rắn hay lỏng:

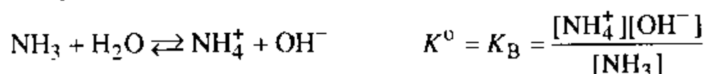


$$Ag_3PO_{4(r)} \rightleftarrows 3Ag^+ + PO_4^{3-} \qquad K^0 = K_s = [Ag^+]^3[PO_4^{3-}]$$

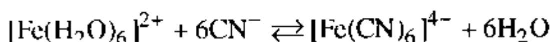


$$Hg^{2+} + Cu_{(r)} \rightleftarrows Cu^{2+} + Hg_{(l)} \qquad K^0 = \frac{[Cu^{2+}]}{[Hg^{2+}]}$$

■ Một trong các chất là dung môi nước:



$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \qquad K^0 = K_B = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$



$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + 6CN^- \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-} + 6H_2O$$

$$K^0 = \frac{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}{[[Fe(H_2O)_6]^{2+}][CN^-]^6}$$

6.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Hệ thức Van't Hoff (sẽ thiết lập ở năm sau) cho biết ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số K^0 như thế nào:

$$\frac{d(\ln K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2} \qquad \textbf{(VIII.26)}$$

trong đó $\Delta_r H^0$ là entanpi chuẩn của phản ứng nghiên cứu. Khi biết K^0 ở nhiệt độ T_1 là K_1^0, ta xác định được K_2^0 ở nhiệt độ T_2 bằng cách tích phân hệ thức trên:

$$\int_{\ln K_1^0}^{\ln K_2^0} d(\ln K) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0(T)}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Khi $\Delta_r H^0$ không đổi trong khoảng nhiệt độ T_1 và T_2, cách tính sẽ đơn giản:

$$\int_{\ln K_1^0}^{\ln K_2^0} d(\ln K) = \frac{\Delta_r H^0(T_1)}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

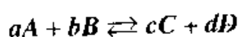
và:

$$\ln K_2^0 = \ln K_1^0 - \frac{\Delta_r H^0(T_1)}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad \textbf{(VIII.27)}$$

▶ **Để luyện tập :B.T.23.**

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ Mọi cân bằng hóa học liên quan đến các chất A, B, C và D đều ở trong dung dịch loãng theo phương trình cân bằng:



$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

đều được đặc trưng bằng một hằng số cân bằng K^0 liên kết các nồng độ mol theo hệ thức Guldberg - Waage:

$$K^o = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b.c^{o(c+d-a-b)}}$$

hoặc đơn giản là:

$$K^o = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

các nồng độ đều biểu thị theo mol.L^{-1} và $c^o = 1{,}00\ \text{mol.L}^{-1}$.

Khi một chất là một pha ngưng tụ nguyên chất hoặc là dung môi thì nó không có mặt trong hệ thức trên.

■ Hằng số cân bằng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ theo hệ thức Van't Hoff:

$$\frac{d(\ln K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$$

trong đó $\Delta_r H^o$ là entanpi chuẩn của phản ứng nghiên cứu.

■ Các phản ứng axit-bazơ, tạo phức, kết tủa và oxi hóa khử đều liên quan đến việc trao đổi các hạt giữa hai chất tạo ra một *cặp*. Cặp này tạo ra bởi một chất cho và một chất nhận hạt:

phản ứng	*chất cho*	*hạt trao đổi*	*chất nhận*
axit-bazơ	HA	H^+	A^-
tạo phức	ML_n	L hay M	M hay L
kết tủa	C_xA_y	A^{q-} hay C^{p+}	C^{p+} hay A^{q-}
oxi hóa khử	Red	e^-	Ox

■ Một phản ứng giữa hai cặp cùng bản chất sẽ thực nhiện việc chuyển dịch các hạt giữa chất nhận của một cặp và chất cho của cặp khác.

Bài tập

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Cặp axit/ bazơ

1) Chứng minh tính axit của các chất sau: HCOOH, NH_4^+, C_6H_5OH, HCO_3^-, H_2O_2, SO_3, Cu^{2+}, $Cr_2O_7^{2-}$.

Viết công thức các cặp tương ứng và sơ đồ hình thức sự trao đổi proton.

2) Chứng minh tính bazơ của các chất sau: CH_3NH_2, CH_3COO^-, CH_3O^-, $C_2O_4^{2-}$, NH_2OH.

Viết công thức các cặp tương ứng và sơ đồ hình thức sự trao đổi proton.

2 Oxit axit; oxit bazơ

1) Đốt cháy lưu huỳnh trong đioxi được lưu huỳnh đioxit. Hòa tan khí này vào nước thành dung dịch có khả năng chuyển màu của xanh-bromothymol sang màu vàng. Giải thích quan sát này bằng cách viết phương trình cân bằng hòa tan và các cặp axit/ bazơ liên quan.

2) Đốt cháy natri trong đioxi cho ta natri oxit; hòa tan chất rắn này vào nước được dung dịch có khả năng đổi màu xanh-bromothymol sang màu xanh lơ.

Giải thích quan sát này bằng cách viết phương trình cân bằng đốt cháy và hòa tan, và các cặp axit/ bazơ liên quan. Nêu tính chất đặc trưng của ion hiđroxit trong phản ứng này.

3 Biểu đồ ưu thế

Axit malonic (propanđioic) công thức $HOOCCH_2COOH$, là một điaxit với các hằng số đặc trưng $pK_{A1} = 2,85$ và $pK_{A2} = 5,80$. Nó được ký hiệu là H_2A.

1) Viết các phương trình cân bằng của các phản ứng của H_2A và HA^- với nước ; từ đó suy ra biểu thức của K_{A1} và K_{A2} rồi biểu đồ ưu thế của các chất.

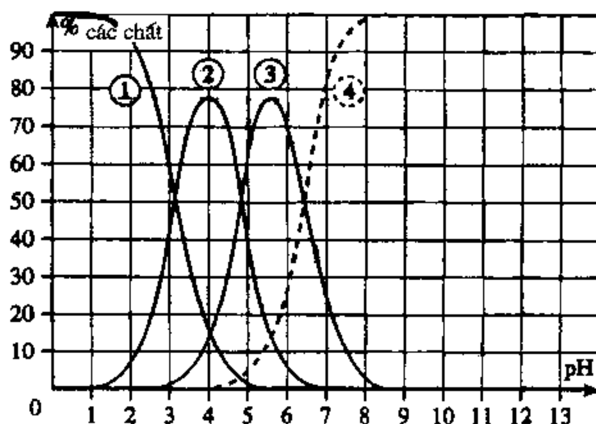
2) Xác định giá trị tỉ số $x = \frac{[HA^-]}{[H_2A]}$ khi pH = 1,5 ; 2,00 ; 2,85 ; 3,50 và 5,00. Kết luận.

3) Xác định giá trị tỉ số $y = \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}$ khi pH = 3,5 ; 5,00 ; 5,80 ; 6,5 ; và 8,00. Kết luận.

4) Từ (2) và (3) suy ra thành phần dung dịch có pH là 3,50.

4 Biểu đồ phân bố axit xitric

Axit xitric công thức $C_6H_8O_7$ là một triaxit, ký hiệu là H_3A. Hình sau đây là biểu đồ phân bố theo pH. Các đường cong biểu diễn phần trăm của mỗi chất có chứa "A" theo pH.



1) Nhận dạng mỗi đường cong.

2) Suy ra các hằng số pK_{Ai} và K_{Ai} liên quan đến ba cặp trong dung dịch.

3) Pha 250,0 mL dung dịch bằng cách hòa tan 1,05 g axit xitric monohiđrat $C_6H_8O_7.H_2O$ vào nước.

a) Tính nồng độ c của dung dịch.

b) Từ c và biểu đồ phân bố, xác định thành phần của hỗn hợp ở pH = 4,50 với giả thiết là không có sự pha loãng.

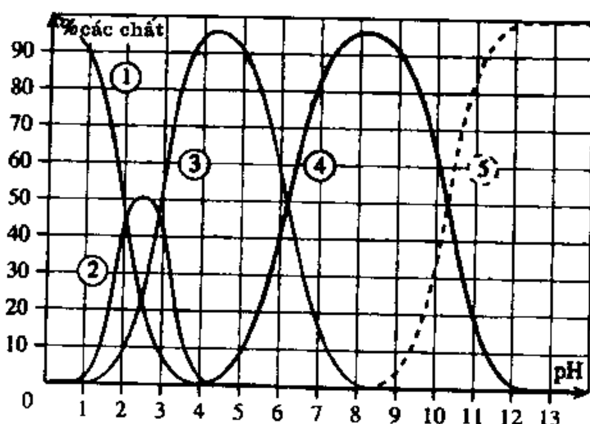
5 Biểu đồ phân bố axit etylendiamintetraaxetic

Hình sau là đồ thị phân bố axit etylendiamintetraaxetic, ký hiệu là H_4Y, theo pH. Các đường cong biểu thị phần trăm mỗi chất có chứa "Y" khi pH thay đổi.

1) Nhận dạng mỗi đường cong.

2) Suy ra các hằng số pK_{Ai} đối với các cặp tương ứng.

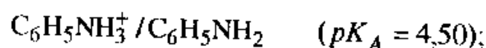
5) Ion Y^{4-} tạo phức với nhiều ion kim loại; dựa vào biểu đồ hãy xác định pH mà từ đó phần trăm ion này lớn hơn 90%. Có thể tìm dễ dàng kết quả này bằng tính toán được không?



6 Phản ứng axit-bazơ

Xét các cặp :


HNO_2 / NO_2^- $(pK_A = 3,30)$;


$C_6H_5NH_3^+ / C_6H_5NH_2$ $(pK_A = 4,50)$;


NH_4^+ / NH_3 $(pK_A = 9,20)$


CH_3COOH / CH_3COO^- $(pK_A = 4,75)$

1) Vẽ biểu đồ ưu thế thẳng đứng của tám chất này.

2) Viết các phương trình cân bằng giữa:

a) axit axetic CH_3COOH và anilin $C_6H_5NH_2$;

b) ion nitrit NO_2^- và ion amoni NH_4^+ ;

c) anilin và ion amoni.

3) Xác định hằng số cân bằng của các phản ứng trên.

7 Cân bằng axit-bazơ

Hòa tan $5,00.10^{-2}$ mol axit nitrơ và $8,00.10^{-2}$ mol natri formiat $(pK_A(HNO_2/NO_2^-) = 3,30$ và $pK_A(HCOOH/HCOO^-) = 3,80)$ vào nước được 250,0 ml dung dịch.

1) Vẽ biểu đồ ưu thế của các chất có mặt.

2) Viết phương trình cân bằng của phản ứng ưu thế và tính hằng số của nó. Viết cân đối đầu tiên khi chỉ xét phản ứng này.

3) Viết phương trình cân bằng của mọi phản ứng có thể xảy ra. Xác định hằng số phản ứng của chúng. Kết luận.

4) Xác định thành phần cuối của hệ. Suy ra giá trị gần đúng của *pH* dung dịch.

8 Phức giữa ion sắt (III) và ion florua

Ion florua tạo với ion sắt Fe^{3+} bốn phức kế tiếp với số phối trí 1, 2, 3 và 4.

Các hằng số tạo thành tổng thể β_i là $\lg\beta_1 = 6,0$; $\lg\beta_2 = 10,7$; $\lg\beta_3 = 13,7$ và $\lg\beta_4 = 16,1$.

1) Viết biểu thức hằng số điện ly kế tiếp K_{di} của bốn phức; xác định giá trị số của các cân bằng này.

2) Vẽ các biểu đồ ưu thế theo $pF = -\lg[F^-]$

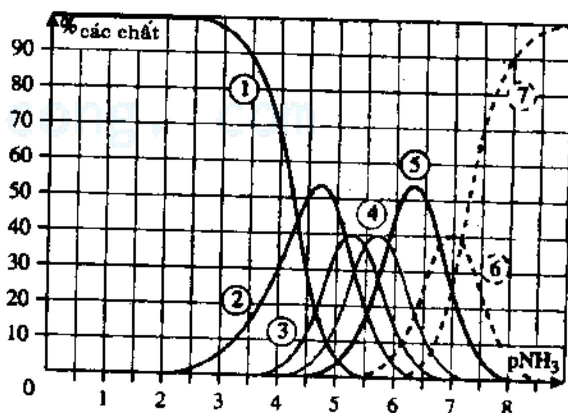
3) Xét dung dịch thu được khi trộn dung dịch sắt (III) sunfat và dung dịch natri florua. Xác định chất đa số trong dung dịch nếu:

a) pF = 4,1;

b) $[F^-] = 3,5.10^{-3}$ mol.L^{-1}

9 Phức giữa ion coban (III) và amoniac

Đồ thị sau là biểu đồ phân bố các chất đối với các phức ammin coban (III) theo $pNH_3 = -\lg[NH_3]$. Các số phối trí đi từ 1 đến 6. Các đường cong biểu diễn phần trăm của mỗi chất có chứa coban (III) khi pNH_3 thay đổi.



1) Số thứ tự của nguyên tố coban : $Z = 27$.

a) Dùng quy tắc 18 electron giải thích sự tồn tại của $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

b) Chỉ ra cấu trúc hình học của nó.

2) Chỉ ra chất nào ứng với đường cong nào.

3) Từ đồ thị xác định (và giải thích phương pháp đã dùng) các hằng số tạo thành kế tiếp K_{fi}. Từ đó suy ra các hằng số tạo thành tổng thể mỗi phức.

4) Xét dung dịch thu được khi trộn dung dịch coban (III) sunfat và dung dịch amoniac. Từ đồ thị xác định thành phần dung dịch khi:

a) $pNH_3 = 5,0$;

b) $[NH_3] = 3,5.10^{-4}\,mol.L^{-1}$.

10 Biểu đồ tồn tại kết tủa

Khi có mặt ion iodua, ion chì Pb^{2+} cho kết tủa màu vàng, ion thủy ngân (II) cho kết tủa đỏ cam. Khi thêm từng giọt ion thủy ngân (II) vào ống nghiệm chứa kết tủa chì iodua, kết tủa trở thành đỏ cam ngay từ những giọt đầu tiên

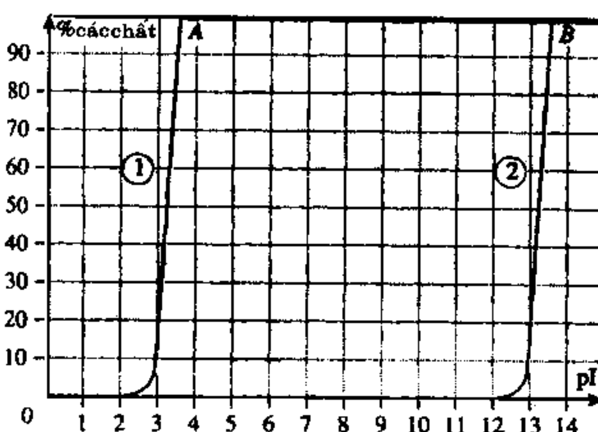
1) Có thể rút ra kết luận gì từ quan sát này?

2) Hình sau tương ứng với sự mô phỏng việc thêm dung dịch ion iodua vào dung dịch đẳng mol Hg^{2+} và Pb^{2+}, cả hai đều có $0,100 mol.L^{-1}$. Đồ thị biểu diễn phần trăm cation kim loại có trong dung dịch theo $pI = -lg[I^-]$.

a) Từ trả lời câu 1) nhận dạng hai đường cong trên biểu đồ.

b) Hai điểm góc biểu thị gì? Từ đó suy ra các tích tan của PbI_2 và HgI_2.

c) Xác định hằng số phản ứng xảy ra khi thêm ion thủy ngân (II) vào kết tủa chì iodua.



VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC

11 Tự phân proton

Amoniac lỏng NH_3 và etanol C_2H_5OH có thể cho phản ứng tự phân proton như nước.

1) Nhắc lại phương trình tự phân proton của nước, biểu thức tích ion và định nghĩa *pH* trong nước.

2) Tương tự, viết phương trình cân bằng tự phân proton của amoniac, biểu thức tích ion và định nghĩa pH trong amoniac.

3) Tương tự những câu hỏi trên với etanol.

12 * Axit-bazơ hay oxi hóa - khử

Các ion hiđrua H^- phản ứng với nước tạo ra đihiđro và các ion hiđroxit.

1) Nêu công thức Lewis của ion hiđrua.

2) Viết phương trình của ion hiđrua với nước.

3) Chứng minh rằng phản ứng này có thể giải thích như là một phản ứng axit - bazơ; chỉ ra hai cặp tham gia.

4) Chứng minh rằng nó có thể cũng được giải thích như là phản ứng oxi hóa khử; chỉ ra cặp tham gia.

13 Phản ứng axit-bazơ (II)

Pha 200,0 ml dung dịch bằng cách hòa tan $2,00.10^{-2}$ mol anilini clorua $C_6H_5NH_3^+Cl^-$ $(pK_a = 4,50)$ và $3,00.10^{-2}$ mol natri borat $Na^+BO_2^-$ $(pK_A = 9,20)$.

1) Vẽ biểu đồ ưu thế thẳng đứng của các chất axit và bazơ của hai cặp.

2) Viết phương trình của phản ứng ưu thế. Làm cân đối đầu tiên khi chỉ xét phản ứng này.

3) Viết phương trình của mọi phản ứng có thể có. Xác định các hằng số phản ứng của chúng; kết luận.

4) Xác định thành phần cuối của hệ. Từ đó suy ra giá trị gần đúng của *pH* dung dịch.

14 * Hòa tan photphat

Chuẩn bị ba dung dịch đều có thể tích 1 L bằng cách hoà tan 0,100 mol các chất sau vào nước:

(a) amoni đihiđro photphat: $NH_4H_2PO_4$;

(b) amoni hiđro photphat: $(NH_4)_2HPO_4$;

(c) amoni photphat: $(NH_4)_3PO_4$

Axit photphoric có các hằng số: $pK_{Ai} = 2,15$; 7,20 ; 12,10. Ion amoni có $pK_A = 9,20$

1) Vẽ biểu đồ ưu thế các chất có mặt.

2) Với mỗi dung dịch pha ở trên, viết các phương trình cân bằng phản ứng tạo ra giữa các chất phản ứng và tính hằng số của nó.

3) Với dung dịch (b) :

a) Viết phương trình của mọi phản ứng có thể.

b) Xác định các hằng số phản ứng và suy ra kết luận.

c) Suy ra các giá trị gần đúng của pH dung dịch.

15 Tạo phức cạnh tranh của ion coban (II)

Ion coban (II) tạo với oxalat $C_2O_4^{2-}$ một phức sáu liên kết $[Co(C_2O_4)_3]^{4-}$ với $\lg\beta_3 = 19,2$. Ion này cũng tạo với etylenđiamin $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (ký hiệu là *en*) một phức sáu liên kết $[Co(en)_3]^{2+}$ mà $\lg\beta'_3 = 13,9$.

1) Từ cấu trúc các ligan $C_2O_4^{2-}$ và $H_2NCH_2CH_2NH_2$ chứng minh rằng hai phức đều thuộc loại sáu liên kết.

2) Dùng sơ đồ để biểu thị cấu trúc hình học của các ion phức. Các ion này có thuộc loại chiral không?

3) Thêm mà không làm loãng $1,0.10^{-2}$ mol natri oxalat $Na_2C_2O_4$ vào 100 mL dung dịch chứa phức $[Co(en)_3]^{2+}$ nồng độ $2,0.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

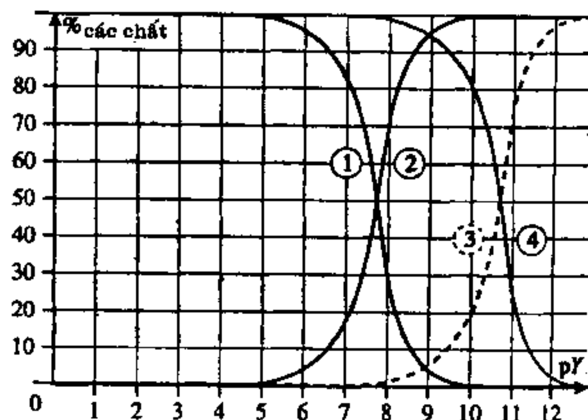
a) Viết phương trình phản ứng xảy ra.

b) Xác định hằng số của nó.

c) Suy ra thành phần của dung dịch.

16* Nghiên cứu sự cạnh tranh bằng mô phỏng

Hình dưới đây là biểu đồ phân bố các chất có trong dung dịch thu được khi thêm dần dung dịch EDTA chứa các ion tạo phức ký hiệu là Y^{4-} vào dung dịch chứa hỗn hợp đẳng mol của các ion Ba^{2+} và Ca^{2+}. Các đường cong biểu diễn phần trăm mỗi chất Ca^{2+}, Ba^{2+}, $[CaY]^{2-}$ và $[BaY]^{2-}$ theo $pY = -\lg[Y^{4-}]$. Thực nghiệm cho thấy phức $[CaY]^{2-}$ bền hơn phức $[BaY]^{2-}$.



1) Hãy chỉ ra chất nào ứng với đường cong nào?

2) Suy ra các hằng số tạo thành hai ion phức.

3) Chất nào chiếm ưu thế trong mỗi cặp khi $pY = 7$ và $pY = 10$?

4) Phản ứng của EDTA với các ion Ca^{2+} và Ba^{2+} có thể được dùng để chuẩn độ hỗn hợp các ion. Xét hỗn hợp đẳng mol của các ion Ca^{2+} và Ba^{2+} khi thêm vào đó dung dịch chứa ion Y^{4-} :

a) Ion nào được chuẩn độ đầu tiên?

b) Có thể chuẩn 95% các ion này mà không cần chuẩn hết 5% còn lại không?

5) Thêm $1,5.10^{-3}$ mol canxi clorua vào 100 mL dung dịch chứa $1,0.10^{-3}$ mol BaY^{2-} mà không pha loãng. Xác định thành phần cuối cùng của hỗn hợp theo các ion: Ca^{2+} ; Ba^{2+} ; $[CaY]^{2-}$, $[BaY]^{2-}$.

17 * Sự phân hóa phức chất

Ion bạc (I) tạo với ion glyxinat (ký hiệu là *gly*−) hai phức:

$[Ag(gly)]$ ($\lg\beta_1 = 3,5$) và $[Ag(gly)_2]^-$ ($\lg\beta_2 = 8,4$).

1) Xác định các hằng số phân ly kế tiếp của hai phức.

2) Vẽ biểu đồ ưu thế theo $pgly = -\lg[gly]$

3) Suy ra rằng một trong các phức bị phân hóa, tức là nó tự phân thành hai loại với số phối trí khác nhau. Tính hằng số của sự phân hóa này.

18 * Tạo phức cạnh tranh của ion thủy ngân (II)

Ion thủy ngân (II) tạo với các ion thioxianat SCN^- một phức bốn liên kết với hằng số tạo thành tổng thể $\beta_4 = 10^{21,7}$ và với ion xianua CN^- một phức cũng bốn liên kết với hằng số tạo thành tổng thể $\beta'_4 = 10^{42,5}$.

1) Viết các phương trình cân bằng tạo thành hai ion phức trên.

2) Trộn 50,0 mL dung dịch thủy ngân (II) nitrat $1,00.10^{-2}$ mol.L^{-1} với 50,0 mL dung dịch kali thioxianat $5,00.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Xác định thành phần cuối của hỗn hợp thu được.

3) Thêm vào dung dịch ở 2) 100,0 mL dung dịch kali xianua $5,00.10^{-2}$ mol.L^{-1}

a) Viết phương trình của phản ứng xảy ra; xác định hằng số của nó.

b) Suy ra thành phần dung dịch cuối.

19 * Tạo phức cạnh tranh của ion thiosunfat

Ion thiosunfat $S_2O_3^{2-}$ tạo với ion Ag^+ phức chất $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ với hằng số tạo thành tổng thể $\lg \beta_2 = 13,5$; nó cũng tạo với ion Hg^{2+} một phức chất $[Hg(S_2O_3)_2]^{2-}$ với hằng số tạo thành tổng thể $\lg \beta'_2 = 29$.

Trộn 20,0 mL dung dịch bạc nitrat $2,00.10^{-2}$ mol.L^{-1} và 30,0 mL dung dịch kali thiosunfat $5,00.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

1) Xác định thành phần hỗn hợp thu được.

2) Cho 50,0 mL dung dịch thủy ngân (II) nitrat $4,00.10^{-2}$ mol.L^{-1} vào dung dịch trên. Xác định thành phần dung dịch thu được.

20 * Tích tan và độ tan

1) Nhắc lại định nghĩa về độ tan của hợp chất ion.

2. a) Xác định độ tan của bạc clorua và bạc iodua trong nước nguyên chất khi chấp nhận rằng sự hòa tan là phản ứng duy nhất. Hợp chất tan mạnh nhất là chất nào?

b) So sánh độ tan và tích tan của hai hợp chất này. Kết luận.

3. a) Xác định hằng số phản ứng xảy ra khi thêm dung dịch chứa ion iodua vào kết tủa bạc clorua.

b) Có thể dự đoán rằng hằng số này lớn hơn 1 được không?

4. a) Xác định độ tan của bạc cromat trong nước nguyên chất.

b) So sánh độ tan và tích tan của bạc cromat và của bạc clorua. Có thể rút ra kết luận như cách làm ở 2b không?

5. a) Xác định hằng số phản ứng xảy ra khi dung dịch chứa ion clorua được thêm vào kết tủa bạc cromat.

b) Có thể dự đoán bằng đồ thị rằng hằng số này lớn hơn 1 không? Tại sao?

Dữ kiện: $pK_s(AgCl) = 9,72$; $pK_s(AgI) = 16,2$; $pK_s(Ag_2CrO_4) = 11,8$.

21 * Hằng số cân bằng và nhiệt độ

Các giá trị khác nhau của K_n cho ở mục 2.3 *(hình 7)*.

1) Từ những giá trị này, xác định entanpi chuẩn $\Delta_r H^0$ của phản ứng tự phân proton của nước khi giả thiết là không đổi trong khoảng 20^o đến $50^o C$.

2) Ở $25^o C$, $pK_s(PbI_2) = 8,10$; trong khoảng nhiệt độ $20^o - 50^o C$, entanpi chuẩn $\Delta_r H^0$ của phản ứng hòa tan chì iodua có thể coi như không đổi và bằng 56,9kJ.mol^{-1}.

a) Xác định $pK_s(PbI_2)$ ở $45^o C$.

b) Xác định, ở $25^o C$ và $45^o C$, độ tan của chì iodua; kết luận.

9 CÂN BẰNG OXI HÓA-KHỬ (CÂN BẰNG REDOX)

MỤC TIÊU

■ Biết nhận dạng và cân bằng phản ứng oxi hóa-khử.

■ Biết diễn đạt hệ thức Nernst.

■ Có khả năng dự đoán tiến triển của một hệ oxi hóa - khử (redox), và xác định thành phần của nó ở cân bằng.

■ Biết nghiên cứu ảnh hưởng của phản ứng axit-bazơ, kết tủa và tạo phức đến tiến triển của hệ redox.

■ Biết thực hiện và khai thác phép chuẩn độ redox.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

■ Định nghĩa chất khử, chất oxi hóa của phản ứng redox (*xem chương* 8).

■ Biểu diễn Lewis các nguyên tử, phân tử và ion (*xem chương* 4).

■ Số oxi hóa (*Chương trình trung học*).

■ Các đặc trưng của pin điện hóa (*Chương trình trung học*).

■ Các hằng số đặc trưng của phản ứng axit-bazơ, kết tủa và tạo phức (*xem chương* 8).

Mở đầu

Hoạt động của pin điện hóa, chuẩn độ iot vitamin C trong nước quả, sản xuất công nghiệp một số chất vô cơ như điclo, sút, kẽm, sự ăn mòn kim loại, sự phân hủy chất nổ,... là những ví dụ về ***phản ứng redox.***

Trong chương này ta sẽ tiếp tục nghiên cứu hiện tượng redox mà ta đã bắt đầu nói đến ở trung học.

Sau khi nhắc lại khái niệm số oxi hóa, ta sẽ nghiên cứu sự hoạt động của pin và liên hệ sức điện động (sđđ) của nó với bản chất và nồng độ các chất oxi hóa và khử trong pin.

Hệ thức Nernst cho phép ta nghiên cứu một cách định lượng ảnh hưởng của các phản ứng axit–bazơ, kết tủa và tạo phức đến tiến triển của hệ redox và giải thích những cách thức thực hiện chuẩn độ redox.

1 Số oxi hóa

1.1. Các định nghĩa

Số oxi hóa (hay **s.o.**) cho phép xác định trạng thái oxi hóa của một nguyên tố khi nó đứng một mình hay trong một phân tử hoặc ion.

Số oxi hóa là một số đại số, nguyên, viết bằng chữ số la mã.

Có ba quy tắc để xác định số oxi hóa.

***Quy tắc 1*: Số oxi hóa của một nguyên tố trong ion đơn nguyên tử bằng số đơn vị điện tích của nó (có ghi cả dấu).**

Ví dụ:

Với ion Na^+ : s.o.(Na) = +I ; với ion Fe^{3+} : s.o.(Fe) = +III ;

Với ion Cl^- : s.o.(Cl) = –I , với ion O^{2-} : s.o.(O) = –II

***Quy tắc 2:* Khi trong một tổ chức đa nguyên tử có hai nguyên tố liên kết với nhau bằng liên kết cộng hóa trị, các electron liên kết được *quy ước gán* cho nguyên tố có độ âm điện lớn hơn (*hình* 1).**

Do đó số oxi hóa của các nguyên tố trong một tổ chức bằng số đơn vị điện tích hình thức mà ta gán cho chúng:

• Vì vậy, số oxi hóa của các nguyên tố trong đơn chất đều bằng không (*H*.2)

• Để xác định số oxi hóa của nguyên tố trong một tổ chức đa nguyên tử cần:

- Thiết lập biểu diễn Lewis của tổ chức này;
- Gán (các) đôi electron liên kết cho nguyên tử âm điện hơn;
- Cân đối điện tích.

***Quy tắc 3:* Trong tổ chức cộng hoá trị sự bảo toàn điện tích thể hiện ở chỗ tổng đại số các số oxi hóa đã nhân với số nguyên tử của nguyên tố tương ứng trong công thức của tổ chức phải bằng số điện tích tổng cộng của tổ chức đó.**

Ví dụ:

Trong nước (*H*.3a): s.o.(H) = +I và s.o.(O) = –II

Trong nước oxi già H_2O_2 (H.3b): s.o.(*H*) = +I và s.o.(*O*) = -I.

Trong ion sunfat (*H*.3c) : s.o.(O) = –II, s.o.(*S*) = +VI

Trong ion thiosunfat (*H*.3d) : s.o.(O) = –II, s.o. (S_a) = *O* và s.o. (S_b) = +IV.

Trong ion MnO_4^-, vì oxi âm điện hơn mangan nên s.o.(*O*) = -II. Sự bảo toàn điện tích cho ta:

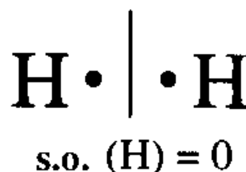
$$4\text{s.o.(O)} + \text{s.o.(Mn)} = -\text{I}$$

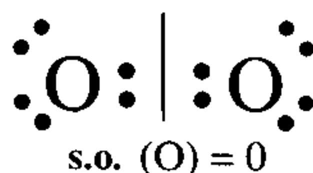
vậy $$\text{s.o.(Mn)} = +\text{VII}$$

Giá trị này giống giá trị thu được từ biểu diễn Lewis (*H*.3e).

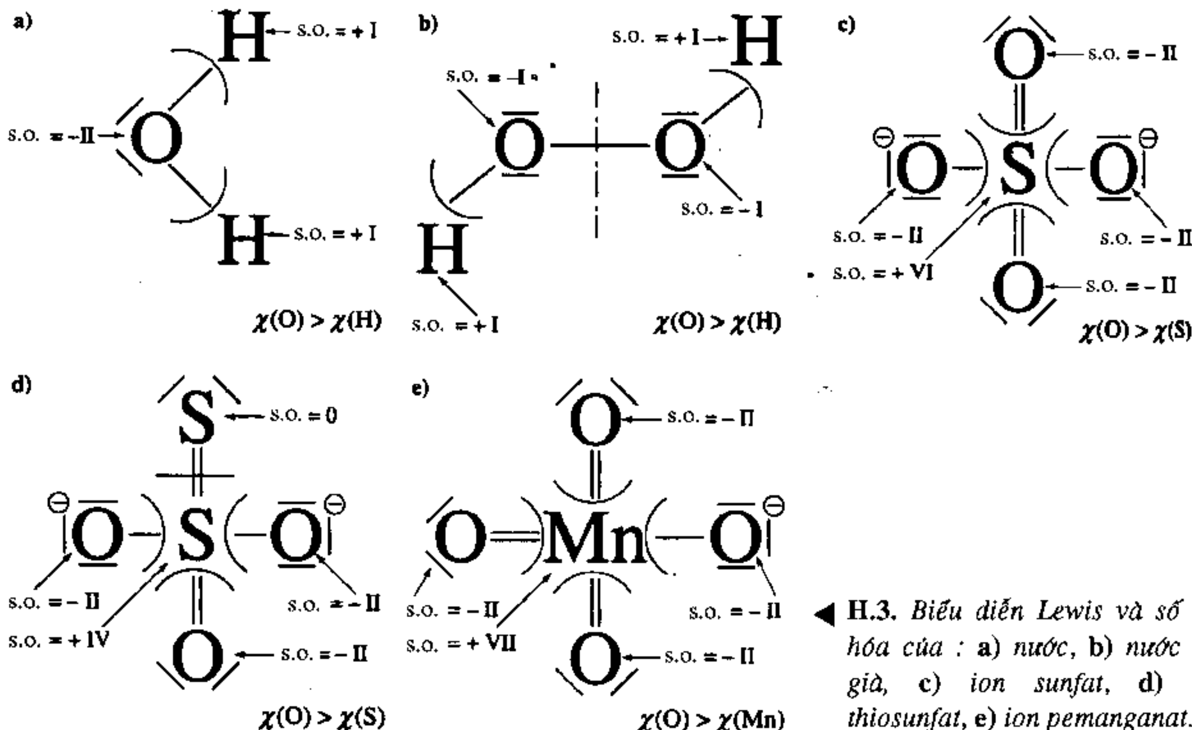
Nguyên tố	Độ âm điện
F	4,0
O	3,5
Cl	3,2
N	3,0
Br	2,8
I	2,5
S	2,5
C	2,5
H	2,2
Fe	1,8
Cr	1,6
Mn	1,5
Na	0,9

H.1. *Độ âm điện Pauling của một số nguyên tố.*





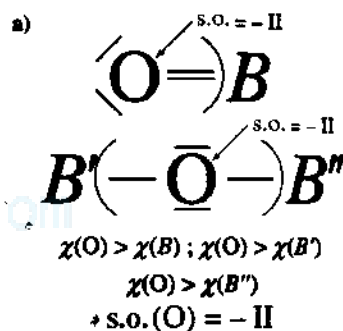
H.2. *Trong đơn chất, để tính số oxi hóa, các electron liên kết được coi là phân bố như nhau giữa hai nguyên tử liên kết.*

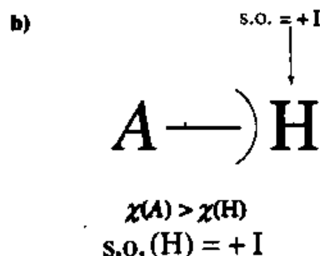


H.3. *Biểu diễn Lewis và số oxi hóa của :* a) *nước,* b) *nước oxi già,* c) *ion sunfat,* d) *ion thiosunfat,* e) *ion pemanganat.*

• **Trong hầu hết các hợp chất của oxi thì oxi** (nguyên tố có *hóa trị hai*) liên kết với các nguyên tử kém âm điện hơn nó : vậy số oxi hóa của nó có giá trị s.o.(*O*) = −II (H.4a). Ngược lại, trong nước oxi già H_2O_2, **như trong mọi hợp chất peoxit,** s.o.(O) = −I và trong oxi florua OF_2, s.o.(O) = +II.

• **Trong hầu hết các hợp chất của hiđro** thì hidro (nguyên tố hóa trị một) liên kết với các nguyên tố âm điện hơn nó, vì vậy: s.o.(H) = +I (H.4b). Ngược lại, trong các **hiđrua kim loại** (LiH, NaH, ...), hiđro liên kết với các nguyên tố kém âm điện hơn nó, do đó *s.o.*(H) = −I.

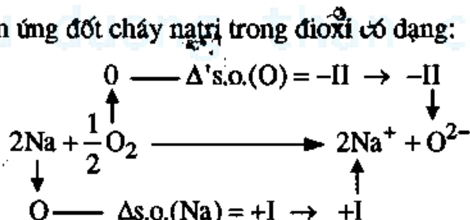




H.4. *Số oxi hóa thông thường của* a) *oxi,* b) *hiđro, trong các hợp chất.*

1.2. Các tính chất của s.o.

Phương trình phản ứng đốt cháy natri trong đioxi có dạng:



Natri bị oxi hóa vì s.o. của nó tăng, oxi bị khử vì s.o của nó giảm; kết quả này là tổng quát:

Khi một nguyên tố bị oxi hóa thì số oxi hóa của nó tăng; số oxi hóa giảm khi nguyên tố bị khử (*H*.5a và 5b).

Các nửa phương trình electron của các cặp chất trong phản ứng này có dạng :



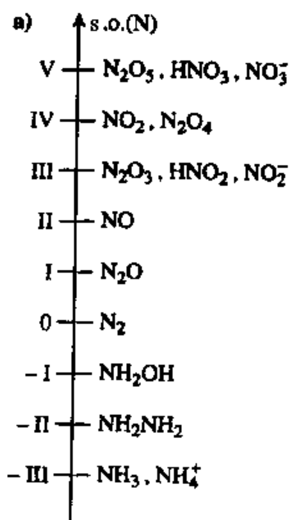
Đối với mỗi cặp, $n(e^-) = |\Delta s.o.|$; kết quả này là tổng quát:

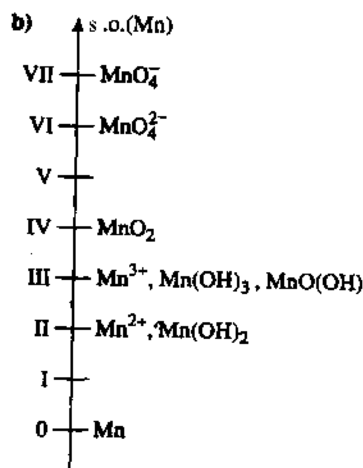
Đối với mỗi nguyên tố, giá trị tuyệt đối của biến thiên tổng cộng số oxi hóa bằng số electron di chuyển.

Trong phương trình cân bằng: $2\Delta s.o. + \Delta' s.o. = 0$; kết quả này là tổng quát:

Trong phản ứng oxi hóa-khử, tổng các biến thiên số oxi hóa của các nguyên tố đã nhân với các hệ số hợp thức thì bằng không.

Tính chất này được dùng để cân bằng phương trình redox (*xem* §1.3).





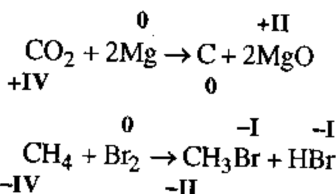
H.5. *Số oxi hóa các hợp chất của nitơ* **a)** *và của mangan* **b)**. *Hãy tự tìm ra các trị số đã nêu.*

1.3. Áp dụng số oxi hóa

1.3.1. Bản chất phản ứng

Phản ứng hóa học có số oxi hóa của ít nhất một nguyên tố thay đổi là phản ứng oxi hóa - khử.

Ví dụ:



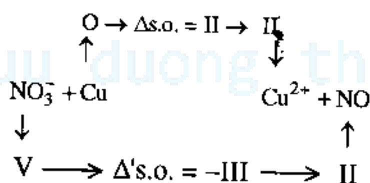
$$\underset{+IV}{CO_2} + \overset{0}{2Mg} \rightarrow \underset{0}{C} + \overset{+II}{2MgO}$$

$$\underset{-IV}{CH_4} + \overset{0}{Br_2} \rightarrow \underset{-II}{\overset{-I}{CH_3Br}} + \overset{-I}{HBr}$$

1.3.2. Cân bằng phương trình oxi hóa - khử

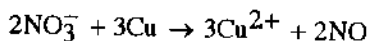
Nhắc lại phương pháp thường dùng để cân bằng phương trình phản ứng giữa axit nitric và đồng: trong quá trình phản ứng này, ion nitrat NO_3^- bị khử thành nitơ monoxit NO và đồng Cu bị oxi hóa thành ion đồng (II) Cu^{2+}.

• Viết các chất phản ứng và sản phẩm, xác định số oxi hóa của các nguyên tố tham gia:



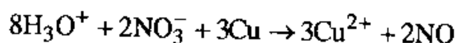
$$\begin{array}{ccc} O \rightarrow \Delta s.o. = II \rightarrow II \\ \uparrow \quad\quad\quad\quad \downarrow \\ NO_3^- + Cu \quad\quad Cu^{2+} + NO \\ \downarrow \quad\quad\quad\quad \uparrow \\ V \longrightarrow \Delta' s.o. = -III \longrightarrow II \end{array}$$

• Điền các hệ số hợp thức v và v' cho các chất sao cho $v.\Delta s.o. + v'.\Delta' s.o. = 0$:



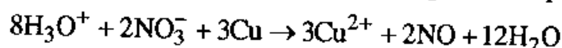
$$2NO_3^- + 3Cu \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO$$

• Cân bằng điện tích bằng cách đưa thêm các ion hiđroni hoặc hiđroxit vào tùy theo *pH* của môi trường; ở đây môi trường là axit, vậy:



$$8H_3O^+ + 2NO_3^- + 3Cu \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO$$

• Bảo đảm sự bảo toàn nguyên tố hiđro và do đó là nguyên tố oxi bằng cách đưa thêm dung môi nước và coi như là chất phản ứng hoặc sản phẩm:



$$8H_3O^+ + 2NO_3^- + 3Cu \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO + 12H_2O$$

▶ **Để luyện tập : B.T. Từ 1 đến 6.**

2 Thế điện cực

2.1. Các định nghĩa và quy ước

2.1.1. Nửa-pin và điện cực

Nửa - pin là tập hợp gồm hai chất oxi hóa (Ox) và khử (Red) của một cặp Redox và một chất điện ly tiếp xúc với một dây dẫn điện. Dây dẫn có thể là một trong hai chất Ox hay Red của cặp nói trên. Hai chất tạo thành cặp Redox có thể ở trạng thái rắn, khí hoặc chất tan trong chất điện ly.

Ví dụ:

• Tấm bạc nhúng vào dung dịch bạc nitrat (cặp Ag^+ / Ag).

• Dây platin nhúng vào dung dịch chứa các ion Fe^{3+} và Fe^{2+} (cặp Fe^{3+} / Fe^{2+}).

• Lá platin phủ muội platin nhúng vào dung dịch axit clohiđric có đihiđro lội qua (cặp H_3O^+ / H_2).

Điện cực là dây để nối nửa - pin với mạch ngoài; một số nửa - pin cũng được gọi là điện cực; đó là trường hợp điện cực hiđro (§2.3.1.), điện cực calomen (§3.3.2.).

Theo định nghĩa:

• **Điện cực thực hiện sự oxi hóa được gọi là anot.**

• **Điện cực thực hiện sự khử được gọi là catot (*H*.6)**

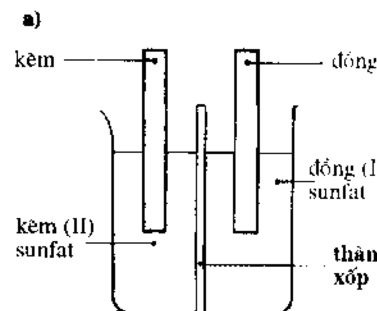
rédu **C**tion
a
t
h
o
d
e

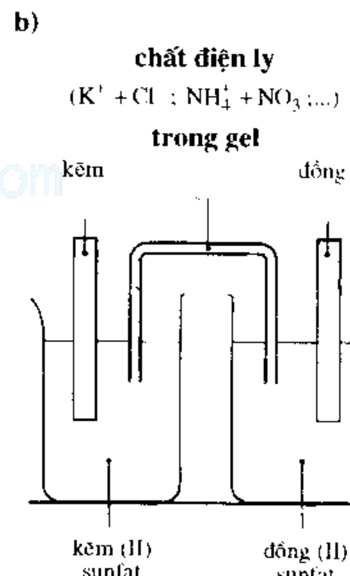
oxyd **A**tion
n
o
d
e

H.6. *Sự khử (réduCtion) ở Catot và sự oxi hóa (oxydAtion) ở Anot*

2.1.2. Tế bào Galvani, pin

Tế bào Galvani hay *tế bào điện hóa* là tập hợp gồm hai nửa - tế bào nối với nhau bằng chất dẫn điện ly (dung dịch chất điện ly), chất dẫn điện ly có thể là màng xốp hoặc là chất điện ly nằm trong gel (*H*.7).





H.7. *Ví dụ về tế bào Galvani: pin Daniel* **a)** *với thành xốp;* **b)** *với chất điện ly nằm trong gel.*

Thuật ngữ *pin* thường dùng để chỉ một tế bào Galvani hoạt động như một máy phát điện. Một tế bào thường được sơ đồ hóa bằng cách viết chuỗi các chất dẫn, đi từ điện cực bên trái sang điện cực bên phải.

Một gạch thẳng đứng biểu thị chỗ tiếp xúc hai pha khác nhau; gạch đứng kép gián đoạn biểu thị chỗ tiếp xúc hai chất dẫn điện ly và không có thế tiếp xúc (hai pha tiếp xúc có cùng một thế).

Vì vậy pin Daniel có sơ đồ như sau:

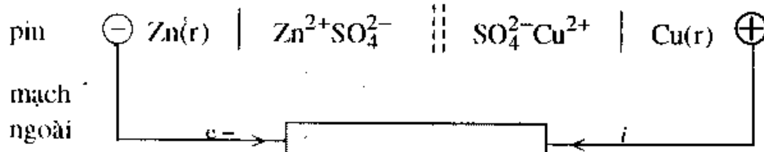


$$Zn(r) \;|\; Zn^{2+}SO_4^{2-} \;\vdots\vdots\; SO_4^{2-}Cu^{2+} \;|\; Cu(r).$$

2.1.3. Chiều quy ước của phản ứng điện hóa

Chiều quy ước biểu diễn cho một pin là chiều của electron đi từ cực trái đến cực phải qua dây dẫn nối **với mạch ngoài** của tế bào; điện cực trái do đó là nơi thực hiện sự oxi hóa, điện cực phải là sự khử.

Do đó với pin Daniel, ta viết theo quy ước như sau (*H*.8):



2.2. Sức điện động của tế bào Galvani

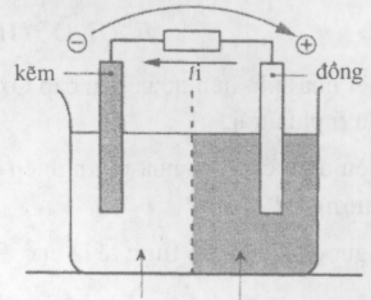
Theo định nghĩa, sức điện động (sđđ) $\mathscr{E}$ của tế bào Galvani là:

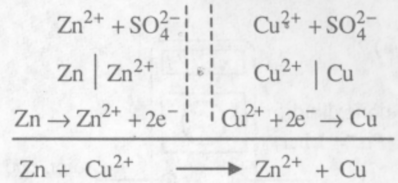
$$\mathscr{E} = V_P - V_T \qquad \textbf{(IX.1)}$$

với V_P và V_T tương ứng là thế điện cực của các điện cực Phải và Trái của tế bào khi mạch hở ($i = 0$). Vì vậy $\mathscr{E}$ là đại lượng đại số.

Trong thực tế, $\mathscr{E}$ được đo nhờ von kế trở kháng lớn.

Khi mọi hợp phần của tế bào Galvani đều ở điều kiện chuẩn thì $\mathscr{E}$ là sức điện động chuẩn của tế bào, ký hiệu là $\mathscr{E}^0$.





H.8. *Chiều quy ước của dòng và của phản ứng trong trường hợp pin Daniel. Các electron di chuyển theo chiều ngược với chiều quy ước của dòng i. Ở mạch ngoài đó là chiều từ cực ⊕ đến cực⊖.*

2.3. Thế điện cực hay thế oxi hóa-khử

2.3.1. Điện cực hiđro chuẩn

Chỉ có hiệu thế là đo được. Do đó chỉ đo được thế của một điện cực so với thế của một điện cực so sánh (đối chiếu).

Điện cực được chọn để so sánh là điện cực hiđro chuẩn, làm việc với cặp H_3O^+/H_2.

Nó gồm bản platin phủ muội platin nhúng trong một dung dịch được coi là pha loãng vô hạn (nhưng có pH = 0) ; có khí đihiđro ở áp suất $P^o = 1$ bar lội qua (*H*.9). Không tồn tại một điện cực như vậy.

Ta chỉ có thể có những điện cực gần được như vậy.

Việc không thể thực hiện một điện cực hiđro chuẩn giải thích vì sao ta phải dùng các điện cực so sánh khác gọi là điện cực cấp hai (xem §3.3.2).

(*) Sau đây ta sẽ dùng bất kỳ thuật ngữ nào trong số ba thuật ngữ sau : thế điện cực, thế oxi hóa–khử của một cặp, thế redox của một cặp. Cả ba cách nói này được dùng như nhau trong các câu hỏi và bài tập.

2.3.2. Định nghĩa thế oxi hóa-khử hoặc thế điện cực

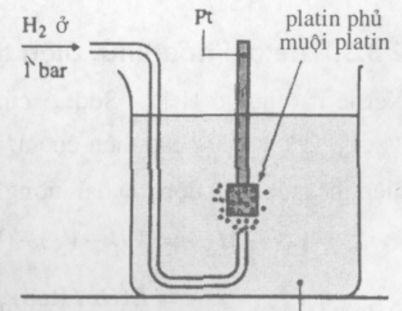
Thế oxi hóa-khử của cặp redox, còn gọi là thế điện cực hay thế redox(*), là sđđ của tế bào mà điện cực trái là *điện cực hiđro chuẩn*; nửa pin nghiên cứu nằm bên phải sơ đồ biểu diễn tế bào (*H*.10).

Do đó thế oxi hóa-khử được xác định như là thế oxi hóa-khử tương đối vì nó liên quan với thế của điện cực hiđro chuẩn; đó là một đại lượng đại số.

$E(Cu^{2+}/Cu)$ biểu thị thế oxi hóa-khử của cặp Cu^{2+}/Cu.

Nếu các thành phần của nửa-pin phải đều ở trạng thái chuẩn thì sđđ là **thế oxi hóa-khử chuẩn** của cặp *Ox*/Red nghiên cứu, ở nhiệt độ đã cho ; ta ký hiệu là $E^o(Ox/Red)$

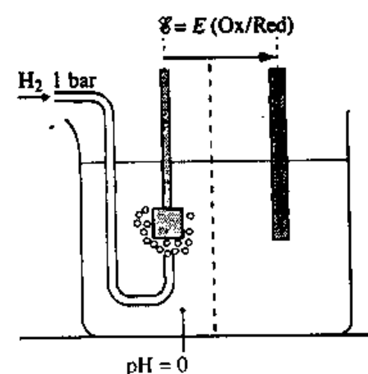
Ví dụ: $E^0(Cu^{2+}/Cu^0) = 0{,}34$ V ở 25° C.



H.9. *Biểu diễn sơ đồ điện cực hiđro chuẩn.*

Từ định nghĩa về thế oxi hóa-khử thấy được là, **ở mọi nhiệt độ**:

$$E^0(H_3O^+ / H_2(k)) = 0 \text{ V} \qquad (IX.2)$$



nửa tế bào so sánh viết ở "trái" : điện cực hiđro chuẩn

nửa tế bào thực hiện với cặp nghiên cứu viết ở "phải"

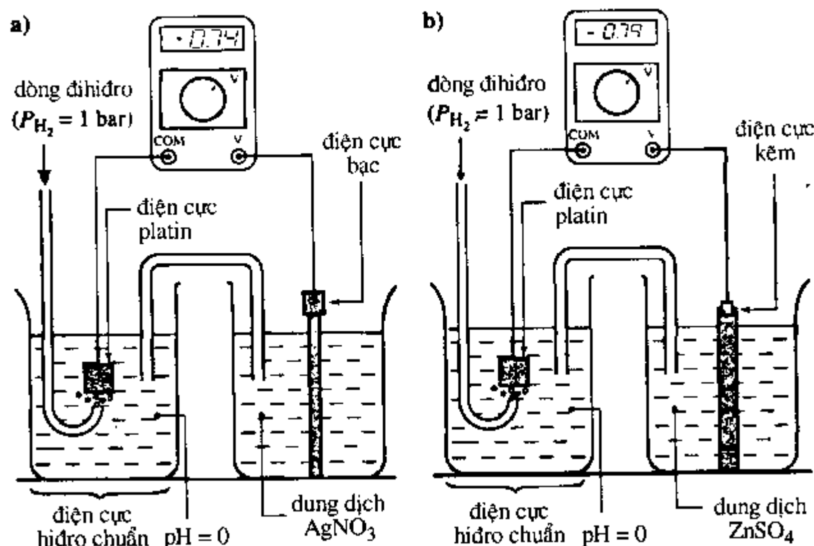
H.10. *Định nghĩa thế điện cực hay thế oxi hóa – khử.*

Xét nửa -pin liên quan đến cặp Ox/Red; ghép nó với điện cực hiđro chuẩn đặt ở phía trái.

Nếu điện cực của nửa-pin nghiên cứu là cực ⊕ của pin thì *E*(Ox/Red) là **dương** (*H.*11a).

Ngược lại, nếu nó **thực tế là** cực ⊖ của pin thì *E*(Ox/Red) là **âm** (*H.*11b)

Bảng các giá trị E^0 của những cặp oxi hóa-khử chủ yếu nêu ở *phụ lục* 6.



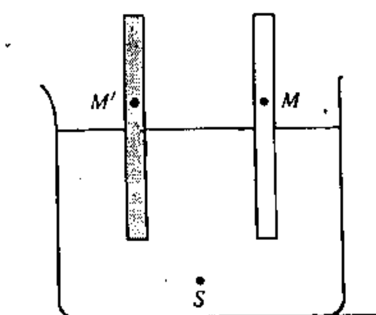
H.11. *Tùy theo bản chất của cực tạo bởi điện cực nửa pin ghép với điện cực hiđro chuẩn, E(Ox/Red) có thể dương* **(a)** *hay âm* **(b)**.

a) *Pin hiđro–bạc ; điện cực platin là cực âm.*

$$E(Ag^+ / Ag) > 0$$

b) *Pin kẽm–hiđro ; điện cực platin là cực dương*

$$E(Zn^{2+} / Zn) < 0$$



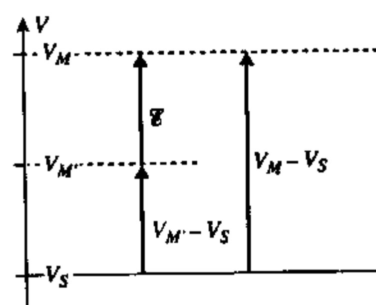
H.12. *Tế bào đo và thế điện cực.*

2.3.3. Thế oxi hóa-khử, điện thế

Xét tế bào nêu ở H.12 ; Sđđ ℰ của nó có thể biểu thị theo các điện thế V_M, $V_{M'}$ và V_S của các điện cực *M* và *M'* và của dung dịch *S*. Cũng như điện thế, sức điện động là đại lượng cộng tính :

$$\mathscr{E} = V_M - M_{M'} = (V_M - V_S) - (V_{M'} - V_S) =$$

$$= E(Ox / \text{Red})_{\text{phải}} - E(Ox / \text{Red})_{\text{trái}} \qquad (IX.3)$$



H.13. *Thế điện cực và sức điện động (sđđ).*

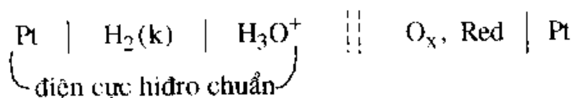
Do đó thế oxi hóa-khử bằng hiệu thế điện cực- dung dịch cộng thêm một hằng số (*H.*13).

$$E(Ox / \text{Red}) = V_M - V_S + \text{const}$$

3 Công thức Nernst

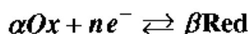
3.1. Phát biểu

Xét pin có sơ đồ sau:



tạo ra khi ghép:

- điện cực hiđro chuẩn: $P(H_2) = 1$ bar và pH = 0;
- điện cực có cặp Ox/Red sao cho:



$$\alpha Ox + ne^- \rightleftarrows \beta \text{Red}$$

Vì $E^0(H_3O^+/H_2$ [illegible] V nên sđđ của pin này bằng thế oxi hóa-khử E(Ox/Red) của cặp (Ox/Red) nghiên cứu. Giá trị thế oxi hóa-khử này được xác định theo **công thức Nernst**, còn gọi là *hệ thức Nernst:*

$$E(\text{Ox/Red}) = E^0(\text{Ox/Red}) + \frac{R\,.\,T}{n\,.\,F}\ln\frac{(a(\text{Ox}))^{\alpha}}{(a(\text{Red}))^{\beta}} \qquad \textbf{(IX.4)}$$

trong đó:

- E^0(Ox/Red) là thế oxi hóa-khử chuẩn của cặp Redox nghiên cứu ở nhiệt độ T;
- R là hằng số khí lý tưởng $R = 8{,}314$ J.K^{-1}.mol^{-1};
- T là nhiệt độ biểu thị theo Kenvin (K);
- F là hằng Faraday ($F = 96485 C$.mol^{-});
- a(Ox) và a(Red) là hoạt độ chất Ox và chất Red.

Xét xem các hoạt độ a(Ox) và a(Red) biểu thị gì. Chúng là những **đại lượng không thứ nguyên** và tùy theo bản chất của chất oxi hóa và chất khử.

- với dung môi, ở đây là nước: $a(H_2O) = 1$;
- với chất rắn hay chất lỏng X tồn tại riêng trong một pha, $a(X) = 1$;
- với khí X giả thiết là lý tưởng, $a(X) = \dfrac{P(X)}{P^0}$ với $P^0 = 1$ bar;
- với chất tan X loãng, $a(X) = \dfrac{[X]}{C^0}$ với $C^0 = 1$ mol.L^{-1}.

Khi trong nửa phương trình electron có những thành phần khác với các chất Ox và Red thì chúng cũng có mặt trong hệ thức Nernst (*xem* 3.2.2.).

Chú thích:

- *Định nghĩa đầy đủ hơn về hoạt độ sẽ trình bày ở năm thứ hai.*
- *Công thức Nernst sẽ được chứng minh ở năm thứ hai trong giáo trình Nhiệt động học.*

3.2. Các biểu thức của hệ thức Nernst

3.2.1. Giá trị số

Logarit thập phân được dùng nhiều trong hóa học nên công thức Nernst thường dùng ở dạng sau:

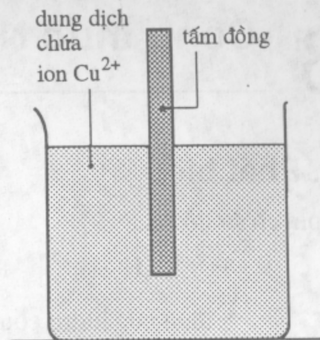
$$E(\mathrm{Ox/Red}) = E^{o}(\mathrm{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF}\ln(10)\lg\frac{(a(\mathrm{Ox}))^{\alpha}}{(a(\mathrm{Red}))^{\beta}} \qquad \textbf{(IX.5)}$$

Ở $25^{o}C$, tức 298,10K:

$$\frac{R.T}{F}\ln(10) = \frac{8,314\times 298,1}{96485}.2,303 = 0,05916\ \mathrm{V}$$

Nói chung, các giá trị E^{0} được cho với hai chữ số có nghĩa, nên thường lấy giá trị gần đúng là 0,06V, vậy ta viết:

$$\mathbf{E(Ox/Red) = E^{o}(Ox/Red) + \frac{0,06}{n}\lg\frac{(a(Ox))^{\alpha}}{(a(Red))^{\beta}}} \qquad \textbf{(IX.6)}$$



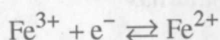
H.14. *Điện cực đồng (cặp Cu^{2+}/Cu) :*

$$E = 0,34 + 0,03\lg[Cu^{2+}]$$

3.2.2. Ví dụ cách viết

Để đơn giản, ta bỏ qua các đại lượng C^{0} và P^{0} trong biểu thức Nernst, **nhưng nồng độ luôn luôn biểu thị theo $mol.L^{-1}$ và áp suất biểu thị theo bar**.

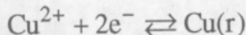
• Cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}:



$$Fe^{3+} + e^{-} \rightleftarrows Fe^{2+}$$

$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^{0}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

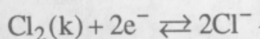
• Cặp Cu^{2+}/Cu:



$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftarrows Cu(r)$$

$$E(Cu^{2+}/Cu) = E^{0}(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,06}{2}\lg[Cu^{2+}]$$

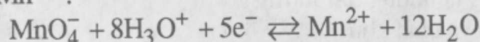
• Cặp Cl_2/Cl^{-}:



$$Cl_2(k) + 2e^{-} \rightleftarrows 2Cl^{-}$$

$$E(Cl_2(k)/Cl^{-}) = E^{0}(Cl_2(k)/Cl^{-}) + \frac{0,06}{2}\lg\frac{P(Cl_2)}{[Cl^{-}]^{2}}$$

• Cặp MnO_4^{-}/Mn^{2+}:



$$MnO_4^{-} + 8H_3O^{+} + 5e^{-} \rightleftarrows Mn^{2+} + 12H_2O$$

$$E(MnO_4^{-}/Mn^{2+}) = E^{0}(MnO_4^{-}/Mn^{2+}) + \frac{0,06}{5}\lg\frac{[MnO_4^{-}][H_3O^{+}]^{8}}{[Mn^{2+}]}$$

3.3. Ví dụ điện cực

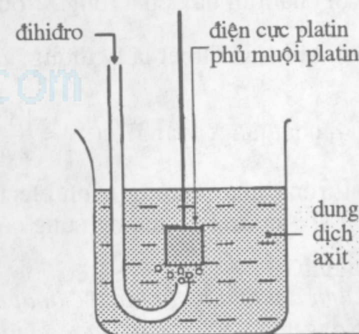
Tùy bản chất dây dẫn kim loại và các chất oxi hóa và khử, ta chia thành hai loại điện cực.

3.3.1. Điện cực loại một

Tên gọi này dùng để chỉ:

- hoặc là kim loại nhúng vào dung dịch chứa các ion của nó, tạo ra nửa-pin M^{n+}/M: : ví dụ trường hợp tấm đồng nhúng trong dung dịch đồng sunfat (*H*.14);

- hoặc tấm platin phủ muội platin nhúng vào dung dịch chứa một trong các dạng khử hay oxi hóa của một cặp, dạng khác là khí lội trong dung dịch : ví dụ trường hợp điện cực hiđro (*H*.15).



H.15. *Điện cực hiđro (cặp $H_3O^{+}/H_2(k)$):*

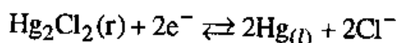
$$E = 0,03\lg\frac{[H_3O^{+}]^{2}}{p(H_2)}$$

vì : $E^{0}(H_3O^{+}/H_2(k)) = 0$

3.3.2. Điện cực loại hai

Là điện cực chứa một kim loại tiếp xúc với một hợp chất ion khó tan, chứa một trong các ion tạo thành nửa-pin C_xA_y/C.

• **Điện cực calomen** rất hay dùng (*H*.16); nó có cặp chất Hg_2Cl_2/Hg :



$$Hg_2Cl_2(r) + 2e^- \rightleftarrows 2Hg_{(l)} + 2Cl^-$$

Calomen Hg_2Cl_2 là chất rắn, thủy ngân Hg là chất lỏng tinh khiết, công thức Nernst cho điện cực này có dạng:

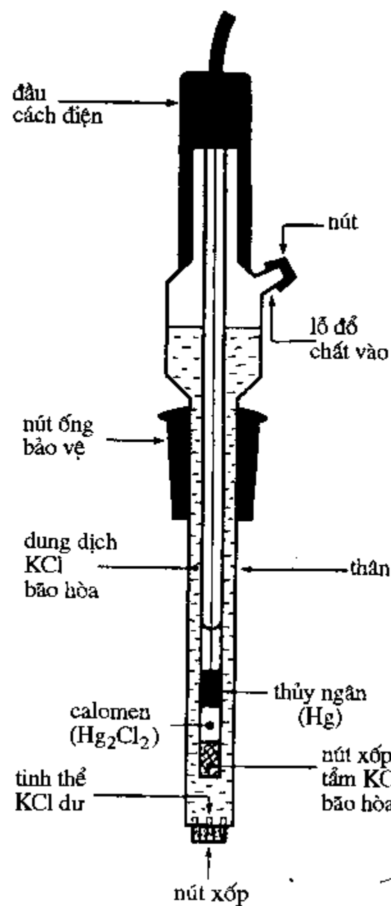
$$E_{cal} = E(Hg_2Cl_2/Hg) = E^0(Hg_2Cl_2/Hg) + 0,031g\frac{1}{[Cl^-]^2}$$

Nếu nồng độ ion clorua không đổi thì $E(Hg_2Cl_2/Hg) = \text{const}$, điều đó giải thích vì sao ta dùng điện cực này như là điện cực so sánh cấp hai.

Ở 25^oC : $E_{cal} = 0,337$ V nếu $[Cl^-] = 0,100$ mol.L^{-1}
$E_{cal} = 0,283$ V nếu $[Cl^-] = 1,00$ mol.L^{-1}
$E_{cal} = 0,244$ V nếu $[Cl^-]$ là nồng độ trong dung dịch bão hòa kali clorua.

• Điện cực "bạc clorua" chứa cặp AgCl/Ag cũng dùng như điện cực so sánh cấp hai, đặc biệt được dùng trong pH mét kết hợp.

• Điện cực so sánh chứa cặp Hg_2SO_4/Hg cũng được dùng; nó được nêu ở *phụ lục 3.*



H.16. *Sơ đồ điện cực calomen (sơ đồ các điện cực so sánh hay dùng nhất thường được hỏi trong các kỳ thi).*

3.3.3. Điện cực loại ba

Điện cực loại này gồm một kim loại trơ, thường là platin, nhúng trong dung dịch chứa các dạng Ox và Red của cặp.

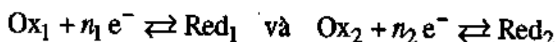
Đó là trường hợp dây platin nhúng vào dung dịch chứa các ion sắt (II) Fe^{2+} và sắt (III) Fe^{3+} hay vào dung dịch chứa các ion pemanganat MnO_4^- và mangan (II) Mn^{2+}.

▶ **Để luyện tập : BT 7 và 8.**

4 Dự đoán các phản ứng oxi hóa-khử

4.1. Sự tiến triển của hệ

Giả sử có cặp Ox_1/Red_1 với thế oxi hóa-khử E_1 và cặp Ox_2/Red_2 mà thế oxi hóa-khử là E_2 :



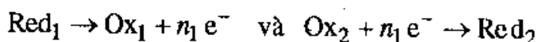
$$Ox_1 + n_1e^- \rightleftarrows Red_1 \quad \text{và} \quad Ox_2 + n_2e^- \rightleftarrows Red_2$$

Nhờ hai cặp này ta thực hiện một pin và đo sđđ của nó, giả sử $\mathscr{E} = E_2 - E_1$ là giá trị đo được.

Tùy theo các giá trị tương ứng của E_1 và E_2, ta có hai trường hợp sau:

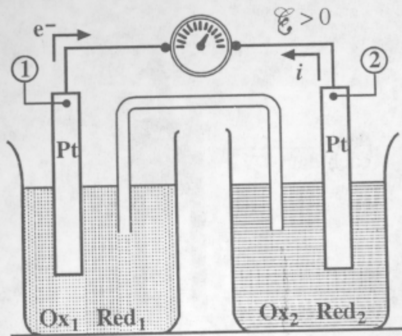
■ **$\mathscr{E} \neq 0$, giả sử $E_2 > E_1$ ($\mathscr{E} > 0$)**

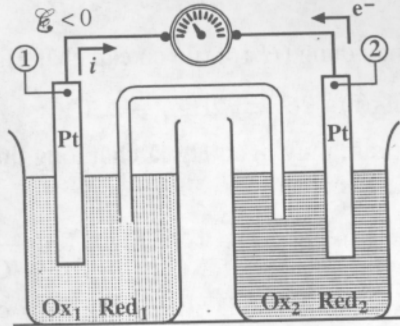
Khi đóng mạch, có sự chuyển dịch electron từ điện cực ① về điện cực ② (*H*.17): chất khử Red_1 bị oxi hóa và chất oxi hóa Ox_2 bị khử.



$$Red_1 \rightarrow Ox_1 + n_1e^- \quad \text{và} \quad Ox_2 + n_1e^- \rightarrow Red_2$$

từ đó ta có phương trình cân bằng: $n_1Ox_2 + n_2Red_1 \rightarrow n_1Red_2 + n_2Ox_1$



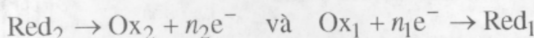


$\mathscr{E} = E_2 - E_1 > 0$ $\qquad$ $\mathscr{E} = E_2 - E_1 < 0$

H.17. *Khi* $E_2 > E_1$ *di chuyển electron từ cực ① đến điện cực ②.*

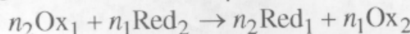
H.18. *Khi* $E_2 < E_1$ *: di chuyển electron từ cực ② đến cực ①.*

Bây giờ, nếu $\mathscr{E} < 0$, tức là $E_2 < E_1$, sự di chuyển electron lại theo chiều từ cực ② về phía ① (*H.*18): chất khử Red_2 bị oxi hóa, chất oxi hóa Ox_1 bị khử:



$$Red_2 \rightarrow Ox_2 + n_2e^- \quad \text{và} \quad Ox_1 + n_1e^- \rightarrow Red_1$$

Từ đó ta có phương trình cân bằng ngược lại:



$$n_2Ox_1 + n_1Red_2 \rightarrow n_2Red_1 + n_1Ox_2$$

Ta tìm lại được kết quả đã thiết lập bằng thực nghiệm ở trung học.

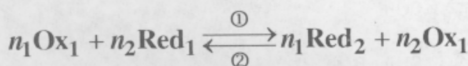
Phản ứng tự xảy ra là phản ứng giữa chất oxi hóa mạnh hơn, tương ứng với thế oxi hóa-khử lớn hơn, với chất khử mạnh hơn, tương ứng với thế oxi hóa-khử nhỏ hơn.

Phản ứng còn xảy ra khi mà hai thế còn khác nhau hoặc khi một trong các chất tham gia phản ứng còn chưa bị tiêu thụ hoàn toàn.

■ **$\mathscr{E} = 0$, tức là $E_1 = E_2$.**

Sđđ của pin bằng không, không có dòng điện, không có sự di chuyển electron không có phản ứng oxi hóa-khử nào xảy ra; hệ ở cân bằng và $E = E_1 - E_2$ là **thế redox chung cho mọi cặp có mặt trong dung dịch**. Kết luận:

Giả sử có cặp Ox_1 / Red_1 với thế oxi hóa-khử E_1, và cặp Ox_2 / Red_2 với thế oxi hóa-khử E_2, có khả năng phản ứng với nhau theo phương trình :



$$n_1Ox_1 + n_2Red_1 \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} n_1Red_2 + n_2Ox_1$$

- **nếu $E_2 > E_1$, phản ứng xảy ra theo chiều ①.**
- **nếu $E_2 < E_1$, phản ứng xảy ra theo chiều ②**
- **nếu $E_2 = E_1$, hệ ở cân bằng và không biến đổi.**

Các kết quả này, thu được khi các hệ Ox_1 / Red_1 và Ox_2 / Red_2 tách rời nhau, áp dụng được khi hai hệ tiếp xúc nhau trong cùng một dung dịch: sự di chuyển electron xảy ra trực tiếp giữa các chất oxi hóa và chất khử.

Trong một hệ ở cân bằng, mọi cặp Ox/Red có mặt đều có cùng một thế oxi hóa-khử *E*.

4.2. Nghiên cứu định lượng sự tiến triển phản ứng

Có cặp Ox_1/Red_1 sao cho: $Ox_1 + n_1e^- \rightleftarrows Red_1$

với
$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{n_1}\lg\frac{(a(Ox)_1)}{(a(Red_1))} \quad \textbf{(IX.7)}$$

và cặp Ox_2/Red_2 mà: $Ox_2 + n_2e^- \rightleftarrows Red_2$

với :
$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{n_2}\lg\frac{(a(Ox_2))}{(a(Red_2))} \quad \textbf{(IX.8)}$$

Xét phản ứng của chất oxi hóa Ox_2 với chất khử Red_1; phản ứng này có phương trình cân bằng là:



$$n_1Ox_2 + n_2Red_1 \rightleftarrows n_1Red_2 + n_2Ox_1 \quad \textbf{(IX.9)}$$

và hằng số cân bằng là:

$$K^0 = \frac{(a(Red_2)_{cb})^{n1}.(a(Ox_1)_{cb})^{n2}}{(a(Ox_2)_{cb})^{n1}.(a(Red_1)_{cb})^{n2}} \quad \textbf{(IX.10)}$$

chỉ số *cb* chỉ rằng hệ ở cân bằng.

K^0 liên hệ với các thế redox chuẩn; ở cân bằng, mọi cặp có cùng một thế redox E_{cb} :

$$E_{cb} = E_{1cb} = E_{2cb}$$

từ đó:
$$E_2^0 + \frac{0,06}{n_2}\lg\frac{(a(Ox_2)_{cb})}{(a(Red_2)_{cb})} = E_1^0 + \frac{0,06}{n_1}\lg\frac{(a(Ox_1)_{cb})}{(a(Red_1)_{cb})}$$

Khi nhân mỗi số hạng với n_1n_2 ta được:

$$n_1n_2E_2^0 + 0,06\lg\frac{(a(Ox_2)_{cb})^{n1}}{(a(Red_2)_{cb})^{n1}} = n_1n_2E_1^0 + 0,06\lg\frac{(a(Ox_1)_{cb})^{n2}}{(a(Red_1)_{cb})^{n2}}$$

từ đó:
$$n_1n_2(E_2^0 - E_1^0) = 0,06\lg\frac{(a(Ox_1)_{cb})^{n2}}{(a(Red_1)_{cb})^{n2}} - \lg\frac{(a(Ox_2)_{cb})^{n1}}{(a(Red_2)_{cb})^{n1}}$$

$$= 0,06\lg\frac{(a(Red_2)_{cb})^{n1}}{(a(Ox_2)_{cb})^{n1}}.\frac{(a(Ox_1)_{cb})^{n2}}{(a(Red_1)_{cb})^{n2}}$$

tức là:
$$n_1n_2(E_2^0 - E_1^0) = 0,06\lg K^0$$

vậy:
$$\lg K^0 = \frac{n_1n_2(E_2^0 - E_1^0)}{0,06} \quad \textbf{(IX.11)}$$

và:
$$K^0 = 10^{\frac{n_1n_2(E_2^0 - E_1^0)}{0,06}} \quad \textbf{(IX.12)}$$

Trong mọi bài tập dựa vào ví dụ đã xét, cần phải chứng minh lại hệ thức **(IX.12).**

Với $n_1n_2 = 1$ (giá trị nhỏ nhất của tích này), ta có:

- khi $(E_2^0 - E_1^0) = 0,25V$, $K^0 = 1,5.10^4$;
- khi $(E_2^0 - E_1^0) = -0,25V$, $K^0 = 6,8.10^{-5}$.

Giả sử một hệ chứa chất oxi hóa Ox_2 và chất khử Red_1:

- Nếu $(E_2^0 - E_1^0) > 0,25V$, $K^0 > 10^4$: phản ứng là định lượng
- Nếu $(E_2^0 - E_1^0) < -0,25V$, $K^0 < 10^{-4}$: hệ thực tế không tiến triển
- Nếu $-0,25V < (E_2^0 - E_1^0) < 0,25$: có phản ứng nhưng không phải là phản ứng định lượng.

Chú thích:

• *Tích $n_1 n_2$ có mặt trong biểu thức hằng số cân bằng là do kết hợp hai nửa–phương trình electron mà một có n_1 electron tham gia và một có n_2 tham gia. Tích này tương ứng với* ***bội số chung nhỏ nhất của n_1 và n_2;*** *cho nên để xác định K^0 cần phải xác định n_1 và n_2, phải viết phương trình cân bằng của phản ứng xảy ra và phải tìm bội số chung nhỏ nhất của n_1 và n_2 trước khi áp dụng hệ thức* **(IX.12)**.

• *So sánh các giá trị E_1 và E_2 cho phép ta biết được phản ứng là định lượng hay không. Tuy nhiên, chỉ có thực nghiệm mới cho phép ta biết được là phản ứng có xảy ra hay không vì nhiều phản ứng oxi hóa–khử xảy ra rất chậm; ví như sự oxi hóa nước (cặp O_2/H_2O) bởi các ion pemanganat (cặp MnO_4^-/Mn^{2+}) ($\Delta E = 0,28$ V) là một phản ứng định lượng nhưng rất chậm ; điều đó giải thích sự tồn tại dung dịch nước của kali pemanganat (nồng độ của nó phải được xác định lại trước khi dùng để chuẩn độ).*

Áp dụng 1

1) *Trộn $V_1 = 10,0 mL$ dung dịch thiếc (II) clorua nồng độ 0,100 mol.L^{-1} với $V_2 = 10,0$ mL dung dịch sắt (III) clorua cùng nồng độ 0,100 mol.L^{-1}. Xác định thành phần cuối của hệ. Từ đó suy ra thế redox của hai cặp trong dung dịch.*

2) *Nhúng một sợi bạc vào dung dịch sắt (III) sunfat nồng độ 5,0.10^{-2} mol.L^{-1}. Xác định thành phần cuối của hệ. Từ đó suy ra thế redox của các cặp trong dung dịch.*

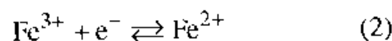
$$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V \ ;$$

$$E^0(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0,15V \ ; \ E^0(Ag^+/Ag) = 0,80V.$$

1. Các nửa-phương trình electron là:



$$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^{2+} \qquad (1)$$

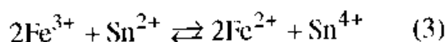


$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad (2)$$

Các ion Sn^{2+} bị các ion Fe^{3+} oxi hóa (*H*.19) theo phương trình:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + Sn^{4+} \qquad (3)$$

Hằng số cân bằng của phản ứng này được xác định theo hệ thức (IX.12) với $n_1 = 2$, $n_2 = 1$, $E_1^0 = 0,15V$, $E_2^0 = 0,77V$.



$$K^0 = 10^{\frac{n_1 n_2 (E_2^0 - E_1^0)}{0,06}} = 4,6.10^{20}$$

Phản ứng là *định lượng* và

$$\xi_V \approx \xi_V(\max) = \frac{0,05}{2} = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}.$$

suy ra cân đối các chất như sau:

	$2Fe^{3+}$	$+ Sn^{2+}$	$\rightleftarrows 2Fe^{2+}$	$+ Sn^{4+}$
Nồng độ đầu (mol.L^{-1})	0,05	0,05	0	0
Nồng độ ở cân bằng (mol.L^{-1})	$0,05 - 2\xi_V$	$0,05 - \xi_V$	$2\xi_V$	ξ_V
giá trị cụ thể	ε	0,025	0,050	0,025

$$K^0 = \frac{[Fe^{2+}]^2.[Sn^{4+}]}{[Fe^{3+}]^2.[Sn^{2+}]}$$

từ đó : $$\varepsilon = [Fe^{3+}] = \left(\frac{[Fe^{2+}]^2.[Sn^{4+}]}{K^0.[Sn^{2+}]}\right)^{1/2}$$

$[Sn^{2+}] = [Sn^{4+}] = 0,025$ mol.L^{-1}

$[Fe^{2+}] = 0,05$ mol.L^{-1} và $[Fe^{3+}] = 2,3.10^{-12}$ mol.L^{-1}

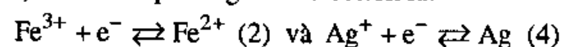
Thế redox E_{cb} của các cặp trong dung dịch được xác định từ một trong hai cặp (chú ý rằng thường dễ dùng cặp không có chất nào là rất thiểu số).

$$E_{cb} = 0,77 + 0,06\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$= 0,15 + 0,03\lg\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

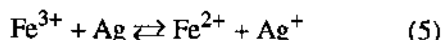
vậy $$E_{cb} = \mathbf{0,15\ V}$$

2) Hai nửa - phương trình electron là:



$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$ (2) và $Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$ (4)

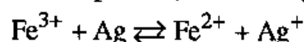
Căn cứ vào các chất có mặt, ta thấy rằng bạc kim loại bị các ion Fe^{3+} oxi hóa (*H*.20) theo phương trình:



$$Fe^{3+} + Ag \rightleftarrows Fe^{2+} + Ag^+ \qquad (5)$$

Hằng số cân bằng của phản ứng này được xác định theo hệ thức (IX.12) ở trên với $n_2 = 1$, $n_4 = 1$, $E_2^0 = 0{,}77$ và $E_4^0 = 0{,}80V$.

$K^0 = 10^{\frac{n_1 n_4 (E_1^0 - E_4^0)}{0{,}06}} = 0{,}32$; phản ứng là không định lượng. Xác định thành phần hệ ở cân bằng:



	Fe^{3+} +	Ag ⇄	Fe^{2+} +	Ag^+
Nồng độ ban đầu ($mol.L^{-1}$)	0,05	dư	0	0
Nồng độ cân bằng ($mol.L^{-1}$)	$0{,}05 - \xi_V$	dư	ξ_V	ξ_V

ở cân bằng : $K^0 = \dfrac{\xi_V^2}{(0{,}05 - \xi_V)} = 0{,}32$

Suy ra : $\xi_V = 4{,}4.10^{-2}\,mol.L^{-1}$

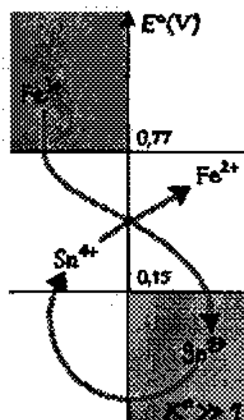
từ đó: $[Fe^{2+}] = [Ag^+] = 4{,}4.10^{-2}\ mol.L^{-1}$

và : $[Fe^{3+}] = 6{,}0.10^{-3}\ mol.L^{-1}$

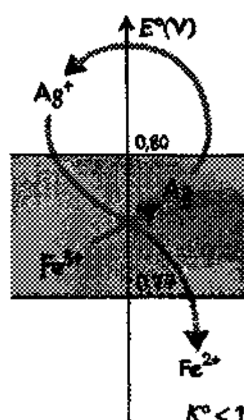
Thế redox E_{cb} của các cặp trong dung dịch có thể xác định theo bất kỳ cặp nào trong hai cặp:

$$E_{cb} = 0{,}77 + 0{,}06\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}80 + 0{,}06\lg[Ag^+]$$

$$E_{cb} = 0{,}72\ V$$



H.19. *Phản ứng giữa các ion Fe^{3+} và Sn^{2+} là định lượng $K^0 \gg 1$.*



H.20. *Phản ứng giữa các ion Fe^{3+} và kim loại bạc là không định lượng.*

▶ **Để luyện tập: B.T.9, 11 và 12.**

4.3. Xác định E^0(Ox/Red)

Thường ta quan tâm đến việc xác định thế chuẩn của một cặp redox theo thế redox chuẩn đã biết của các cặp khác. Phương pháp dùng *entanpi tự do chuẩn* để tính sẽ được giới thiệu ở năm thứ hai.

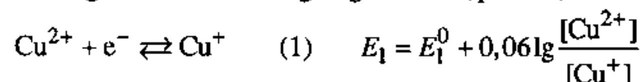
Qua ví dụ dưới đây, ta xét phương pháp chỉ dùng công thức Nernst. Phương pháp này dựa vào tính duy nhất của thế của các cặp có trong hệ nghiên cứu, ở cân bằng.

Trong hệ redox ở cân bằng, mọi cặp Ox/Red đều có chung một giá trị thế *E*.

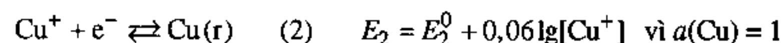
Minh họa phương pháp này với đồng ở các số oxi hóa 0, I và II.

Các bảng tra cứu cho $E_1^0(Cu^{2+}/Cu^+) = 0{,}16$ V *và* $E_2^0(Cu^+/Cu) = 0{,}52$ V, *từ đó suy ra* $E_3^0(Cu^{2+}/Cu)$.

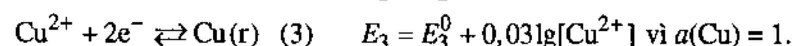
Xét hệ chứa cả ba chất Cu, Cu^+ và Cu^{2+}. Các nửa phương trình electron và công thức Nernst tương ứng của ba cặp có mặt các chất trên là:



$Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$ (1) $\quad E_1 = E_1^0 + 0{,}06\lg\dfrac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$

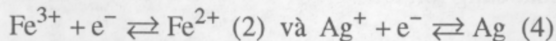


$Cu^+ + e^- \rightleftarrows Cu(r)$ (2) $\quad E_2 = E_2^0 + 0{,}06\lg[Cu^+]$ vì $a(Cu) = 1$



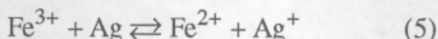
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu(r)$ (3) $\quad E_3 = E_3^0 + 0{,}03\lg[Cu^{2+}]$ vì $a(Cu) = 1$.

2) Hai nửa - phương trình electron là:



$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$ (2) và $Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$ (4)

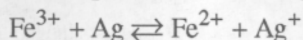
Căn cứ vào các chất có mặt, ta thấy rằng bạc kim loại bị các ion Fe^{3+} oxi hóa (*H*.20) theo phương trình:



$$Fe^{3+} + Ag \rightleftarrows Fe^{2+} + Ag^+ \qquad (5)$$

Hằng số cân bằng của phản ứng này được xác định theo hệ thức (IX.12) ở trên với $n_2 = 1$, $n_4 = 1$, $E_2^0 = 0{,}77$ và $E_4^0 = 0{,}80V$.

$K^0 = 10^{\frac{n_1 n_4 (E_1^0 - E_4^0)}{0{,}06}} = 0{,}32$; phản ứng là không định lượng. Xác định thành phần hệ ở cân bằng:



	Fe^{3+} + Ag ⇄		Fe^{2+} +	Ag^+
Nồng độ ban đầu ($mol.L^{-1}$)	0,05	dư	0	0
Nồng độ cân bằng ($mol.L^{-1}$)	$0{,}05 - \xi_v$	dư	ξ_v	ξ_v

ở cân bằng : $K^0 = \dfrac{\xi_v^2}{(0{,}05 - \xi_v)} = 0{,}32$

Suy ra : $\xi_v = 4{,}4.10^{-2}\,mol.L^{-1}$

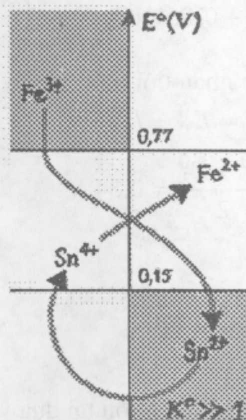
từ đó: $[Fe^{2+}] = [Ag^+] = 4{,}4.10^{-2}\ mol.L^{-1}$

và : $[Fe^{3+}] = 6{,}0.10^{-3}\ mol.L^{-1}$

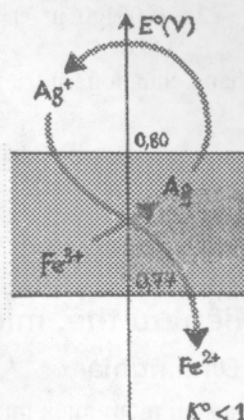
Thế redox E_{cb} của các cặp trong dung dịch có thể xác định theo bất kỳ cặp nào trong hai cặp:

$$E_{cb} = 0{,}77 + 0{,}06\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}80 + 0{,}06\lg[Ag^+]$$

$$E_{cb} = 0{,}72\ V$$



H.19. *Phản ứng giữa các ion* Fe^{3+} *và* Sn^{2+} *là định lượng* $K^0 \gg 1$.



H.20. *Phản ứng giữa các ion* Fe^{3+} *và kim loại bạc là không định lượng.*

▶ **Để luyện tập: B.T.9, 11 và 12.**

4.3. Xác định E^0(Ox/Red)

Thường ta quan tâm đến việc xác định thế chuẩn của một cặp redox theo thế redox chuẩn đã biết của các cặp khác. Phương pháp dùng *entanpi tự do chuẩn* để tính sẽ được giới thiệu ở năm thứ hai.

Qua ví dụ dưới đây, ta xét phương pháp chỉ dùng công thức Nernst. Phương pháp này dựa vào tính duy nhất của thế của các cặp có trong hệ nghiên cứu, ở cân bằng.

Trong hệ redox ở cân bằng, mọi cặp Ox/Red đều có chung một giá trị thế *E*.

Minh họa phương pháp này với đồng ở các số oxi hóa 0, I và II.

Các bảng tra cứu cho $E_1^0(Cu^{2+}/Cu^+) = 0{,}16$ V và $E_2^0(Cu^+/Cu) = 0{,}52$ V, *từ đó suy ra* $E_3^0(Cu^{2+}/Cu)$.

Xét hệ chứa cả ba chất Cu, Cu^+ và Cu^{2+}. Các nửa phương trình electron và công thức Nernst tương ứng của ba cặp có mặt các chất trên là:

$Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$ (1) $\quad E_1 = E_1^0 + 0{,}06\lg\dfrac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$

$Cu^+ + e^- \rightleftarrows Cu(r)$ (2) $\quad E_2 = E_2^0 + 0{,}06\lg[Cu^+]$ vì a(Cu) = 1

$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu(r)$ (3) $\quad E_3 = E_3^0 + 0{,}03\lg[Cu^{2+}]$ vì a(Cu) = 1.

Tính duy nhất của thế của các cặp có mặt trong hệ có ba chất cùng tồn tại ở cân bằng khiến cho :

$$E_1 = E_2 = E_3 \text{, tức là } E_3 = E_1 \text{ và } E_3 = E_2$$

Từ các đẳng thức này rút ra được hệ thức cho phép loại bỏ được nồng độ các chất. Ta có:

$$2E_3 = E_1 + E_2$$

suy ra:

$$2E_3^0 + 2 \times 0,03\lg[Cu^{2+}] = E_2^0 + 0,06\lg[Cu^+] + E_1^0 + 0,06\lg\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$$

Các số hạng chứa logarit triệt tiêu nhau đôi một, vì vậy:

$$2E_3^0 = E_1^0 + E_2^0$$

nghĩa là: $$E_3^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = 0,34 \text{ V}$$

Đây là hệ thức kiểu *trọng tâm.*

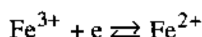
4.4. Miền ưu thế, miền tồn tại

4.4.1. Định nghĩa

Ta đưa ra khái niệm miền ưu thế hay miền tồn tại dựa vào một số ví dụ.

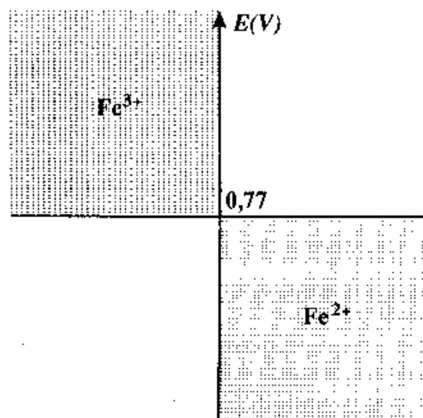
■ **Hai chất Ox và Red ở trong dung dịch: ví dụ cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} .**

Với cặp này:



$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$$

và: $$E = 0,77 + 0,06\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$



H.21. *Miền ưu thế của các ion* Fe^{3+} và Fe^{2+} .

• Nếu thế của các cặp trong dung dịch là sao cho $E > 0,77V$ thì $[Fe^{2+}] < [Fe^{3+}]$ và $[Fe^{3+}]$ là chất ưu thế so với Fe^{2+} .

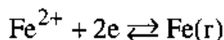
• Ngược lại, nếu $E < 0,77V$ $[Fe^{2+}] > [Fe^{3+}]$ và Fe^{2+} là chất ưu thế so với Fe^{3+} (*H.*21)

Vì nguyên tố sắt có cùng số nguyên tử (một) trong ion sắt (II) cũng như trong ion sắt (III) nên thế ở biên (ký hiệu là E_b) phân cách các miền ưu thế không phụ thuộc vào nồng độ tổng cộng các chất nghiên cứu; vấn đề sẽ không như vậy với cặp $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.

■ **Hai chất Ox và Red không tồn tại đồng thời trong dung dịch vì một là chất rắn: ví dụ cặp Fe^{2+}/Fe .**

Không thể xác định được miền ưu thế nữa vì sắt là chất rắn, hoạt độ của nó bằng 1. Vì vậy, cũng như với một kết tủa (*xem chương* 8, §4.3.), ta xác định miền tồn tại của sắt so với nồng độ giới hạn C_{lim} (max) của ion Fe^{2+} .

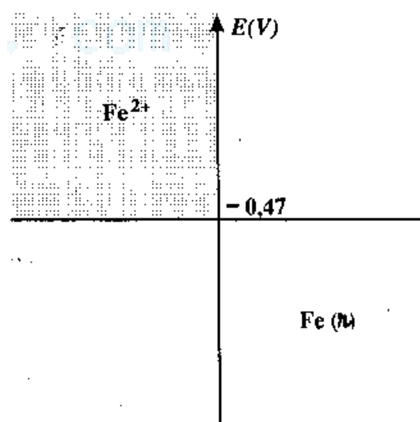
Với cặp này:



$$Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows Fe(r)$$

$$E = -0,44 + 0,03\lg[Fe^{2+}]$$

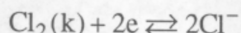
Gọi C_{lim} là nồng độ ion Fe^{2+} trong dung dịch khi không có mặt sắt. Nếu có một chất tác dụng với Fe^{2+} thì có sắt xuất hiện, khi đó $[Fe^{2+}] < C_{lim}$. Do đó $E = -0,44 + 0,06\lg C_{lim}$ là giới hạn tồn tại của sắt kim loại; biên phụ thuộc vào nồng độ C_{lim} của ion Fe^{2+} trong dung dịch (*H.*22).



H.22. *Miền tồn tại của sắt kim loại* Fe *trong trường hợp* $[Fe^{2+}]_{lim} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

■ **Hai chất Ox và Red không cùng ở trong dung dịch vì một là chất khí: ví dụ $Cl_2(k)/Cl^-$**

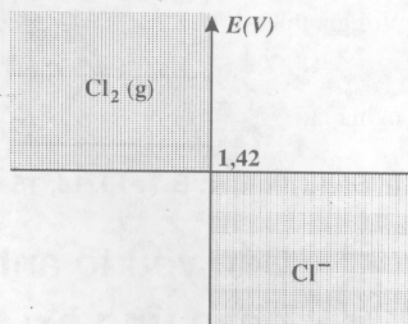
Với cặp này :



$$Cl_2(k) + 2e \rightleftarrows 2Cl^-$$

và :

$$E = 1,36 + 0,03\lg\frac{P(Cl_2)}{[Cl^-]^2}$$



H.23. *Miền ưu thế của các chất Cl_2 và Cl^- trong trường hợp $p(Cl_2) = 1,0$ bar và $[Cl^-] = 0,10$ mol.L^{-1}.*

Xác định được biên khi biết áp suất $p(Cl_2)$ và nồng độ C của ion Cl^- trong dung dịch.

Với $p(Cl_2) = 1$ bar, $[Cl^-] = 0,1$ mol.L^{-1} :

$$E_b = 1,42 \text{ V} \qquad (H.23)$$

4.4.2. Áp dụng

■ **Miền bền của các mức oxi hóa O, II và III của sắt**

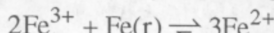
Vẽ miền ưu thế của các ion Fe^{2+} và Fe^{3+} và miền tồn tại của kim loại sắt trong trường hợp $[Fe^{2+}]_{lim} = 0,10$ mol.L^{-1}.

Thế ở biên giữa hai chất của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} là độc lập với nồng độ; nó có giá trị $E_1 = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ V.

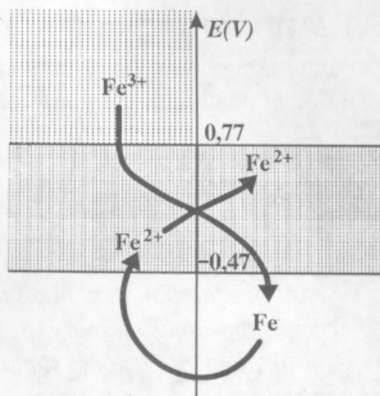
Thế liên quan đến các chất của cặp Fe^{2+}/Fe phụ thuộc vào C_{lim} và có giá trị:

$$E_2 = E^0(Fe^{2+}/Fe) + 0,03\lg C_{lim} = -0,47 \text{ V}$$

Biểu đồ ở *hình* 24 tổng hợp các biểu đồ ở *hình* 21 và *hình* 22 cho thấy mỗi chất trong ba chất Fe, Fe^{2+} và Fe^{3+} có một miền bền so với hai chất còn lại. Biểu đồ này cho phép dự đoán rằng ion Fe^{3+} có thể phản ứng với kim loại sắt để cho ion Fe^{2+} theo phản ứng với phương trình sau:



$$2Fe^{3+} + Fe(r) \rightleftharpoons 3Fe^{2+}$$



H.24. *Miền ưu thế của các ion Fe^{2+} và Fe^{3+} và miền tồn tại của kim loại sắt trong trường hợp $[Fe^{2+}]_{lim} = 0,10$ mol.L^{-1}.*

Các ion Fe^{3+} phản ứng với sắt: có sự trung chuyển.

Thực nghiệm xác nhận dự đoán này.

Phản ứng oxi hóa-khử này, với sản phẩm (ion Fe^{2+}) là chất oxi hóa của một cặp (Fe^{2+}/Fe) và là chất khử của cặp khác (Fe^{3+}/Fe^{2+}), được gọi là sự **trung chuyển** (médiamutation) hay còn gọi là sự **lưỡng tính hóa** (amphotérisation).

■ **Miền bền của các mức oxi hóa O, I và II của đồng**

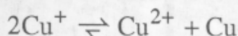
Vẽ miền ưu thế của các ion Cu^+ và Cu^{2+} và miền tồn tại của kim loại đồng trong trường hợp $[Cu^+]_{lim} = C_{lim} = 0,10$ mol.L^{-1}.

Thế biên giữa các chất của cặp Cu^{2+}/Cu^+ không phụ thuộc vào nồng độ và có giá trị $E_1 = E^0(Cu^{2+}/Cu^+) = 0,16$ V.

Thế biên ở cặp Cu^+/Cu phụ thuộc vào C_{lim} là:

$$E_2 = E^0(Cu^+/Cu) + 0,06\lg C_{lim} = 0,46 \text{ V}.$$

Biểu đồ ở *hình* 25 chỉ rằng ion Cu^{2+} có hai miền ưu thế tách biệt vì E không thể đồng thời lớn hơn 0,46V và bé hơn 0,16V được. Các ion Cu^+ do đó không bền trong dung dịch: chúng phản ứng, trong trường hợp này gọi là chúng **tự phân hóa**, theo phương trình sau:

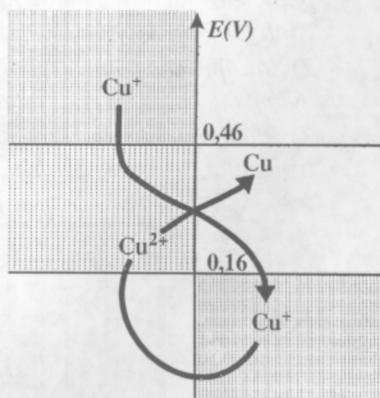


$$2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$$

và nồng độ của chúng luôn luôn nhỏ hơn C_{lim}.

Phản ứng oxi hóa-khử này có chất phản ứng, ở đây là Cu^+, là chất oxi hóa của một cặp (Cu^+/Cu) và là chất khử ở cặp khác (Cu^{2+}/Cu) gọi là **phản ứng phân hóa** (dismutation).

Ion đồng (I) không bao giờ là chất chiếm đa số trong dung dịch; do đó biểu đồ phải thay đổi: chỉ có mặt ion Cu^{2+} và đồng kim loại (*H*.26).



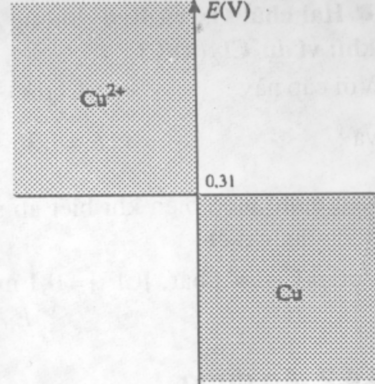
H.25. *Miền ưu thế của các ion Cu^{2+} và Cu^+ và miền tồn tại của đồng kim loại trong trường hợp $[Cu^+]_{lim} = 0,10$ mol.L^{-1}.*

Với giả thiết là $[Cu^{2+}]_{lim} = C_{lim} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ thì thế biên có giá trị:

$$E_2 = E^0(Cu^{2+}/Cu) + 0,03\lg C_{lim}$$

nghĩa là: $$E_2 = 0,31 \text{ V}.$$

▶ **Để luyện tập: B.T. 10, 14, 15 và 16.**



H.26. Miền ưu thế của ion Cu^{2+} *và miền tồn tại của đồng kim loại trong trường hợp*

$$[Cu^{2+}]_{lim} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}.$$

5 Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng oxi hóa-khử

Mọi yếu tố có thể biến đổi hoạt độ của một trong các chất tham gia trong nửa phương trình redox của một cặp sẽ làm biến đổi đại lượng dưới lg trong hệ thức Nernst và do đó làm biến đổi thế redox của cặp nghiên cứu. Ta xét một số ví dụ.

5.1. Ảnh hưởng của nồng độ

Xét ảnh hưởng của nồng độ một chất đến thế của cặp bằng cách phân tích hoạt động của pin gọi là *pin nồng độ*.

Áp dụng 2

Xét pin tạo bởi sự kết hợp hai nửa–pin đều gồm một tấm đồng nhúng vào thể tích V = 50,0 mL của dung dịch đồng sunfat với nồng độ tương ứng ở hai nửa là $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ *(nửa – pin số 1) và* $1,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ *(nửa – pin số 2); nối mạch trong hai nửa – pin bằng cầu chứa dung dịch amoni nitrat đã được tẩm trong gel (H.27). Kim loại đồng có dư ở cả hai nửa – pin.* $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0,34$ V.

1) *Xác định các cực của pin, các phương trình phản ứng xảy ra ở mỗi nửa – pin và phương trình tổng thể trong pin.*

2) *Xác định các nồng độ cuối trong mỗi bình khi pin ngừng hoạt động. Suy ra lượng điện đã qua mạch.*

3) *Phân tích những chuyển dịch điện tích ở bên trong cầu.*

1) Trong hai nửa - tế bào, cặp phải xét là cặp (Cu^{2+}/Cu): $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu$

• Với điện cực đồng số 1:

$$E_1 = 0,34 + 0,03\lg[Cu^{2+}]_1 = 0,31 \text{ V}$$

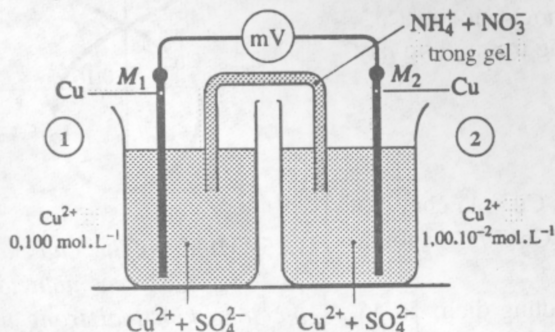
• Với điện cực đồng số 2:

$$E_2 = 0,34 + 0,03\lg[Cu^{2+}]_2 = 0,28 \text{ V}$$

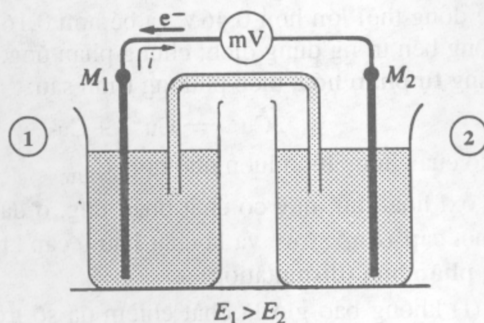
Vì $E_1 > E_2$ nên điện cực M_1 là cực ⊕ và điện cực M_2 là cực ⊖ của pin (*H*.28); Gọi $\mathscr{E}$ là sđđ của pin:

$$\mathscr{E} = E_1 - E_2 = 0,03\text{V}$$

Hai nửa - pin cùng chứa một cặp. Chúng chỉ khác nhau ở nồng độ ion đồng (II); đó là lý do để gọi là *pin nồng độ*.



H.27. *Sơ đồ cấu thành pin.*

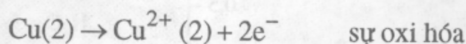


H.28. *Sơ đồ hoạt động của pin.*

Ở phía ngoài pin, dòng điện đi từ cực ⊕ đến cực ⊖, các electron di chuyển ngược lại, từ cực số 2 đến cực số 1.

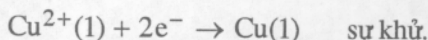
Các phương trình phản ứng là:

• *ở nửa – pin số 2:*



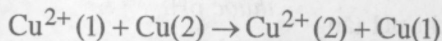
$$Cu(2) \rightarrow Cu^{2+}(2) + 2e^- \qquad \text{sự oxi hóa}$$

• *ở nửa – pin số 1:*



$$Cu^{2+}(1) + 2e^- \rightarrow Cu(1) \qquad \text{sự khử.}$$

phương trình tổng thể trong pin:



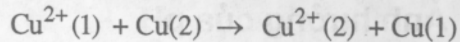
$$Cu^{2+}(1) + Cu(2) \rightarrow Cu^{2+}(2) + Cu(1)$$

2) Vì kim loại đồng có dư nên pin chỉ ngừng lại khi sđđ của nó bị triệt tiêu, tức là khi hệ điện hóa ở cân bằng; vậy:

$$E_{1cb} = E_{2cb} \text{ tức là: } [Cu^{2+}]_{1cb} = [Cu^{2+}]_{2cb}$$

Để cân đối lượng các chất ở cân bằng ta viết lượng electron mà chất khử đã nhường ở ngăn anốt bằng lượng electron mà chất oxi hóa nhận ở ngăn catốt.

Trường hợp này thể tích hai ngăn bằng nhau nên sự cân đối chất có thể lập luận dựa vào nồng độ các chất:



$$Cu^{2+}(1) + Cu(2) \rightarrow Cu^{2+}(2) + Cu(1)$$

nồng độ đầu

($mol.L^{-1}$) 0,100 0,010

nồng độ ở cân bằng

($mol.L^{-1}$) $0{,}100 - \xi_{vcb}$ $0{,}010 + \xi_{vcb}$

Vì $[Cu^{2+}]_{1cb} = [Cu^{2+}]_{2cb}$ nên $0{,}100 - \xi_{vcb} = 0{,}010 + \xi_{vcb}$

vậy: $\xi_{vcb} = 0{,}045 \text{ mol.L}^{-1}$

suy ra: $\mathbf{[Cu^{2+}]_{1cb} = [Cu^{2+}]_{2cb} = 0{,}055 \text{ mol.L}^{-1}}$

Gọi Q là điện lượng đã đi qua mạch:

$$Q = \Delta n(e^-).F$$

từ đó: $Q = 2\Delta n(Cu^{2+}).F = 2\Delta[Cu^{2+}].V.F$

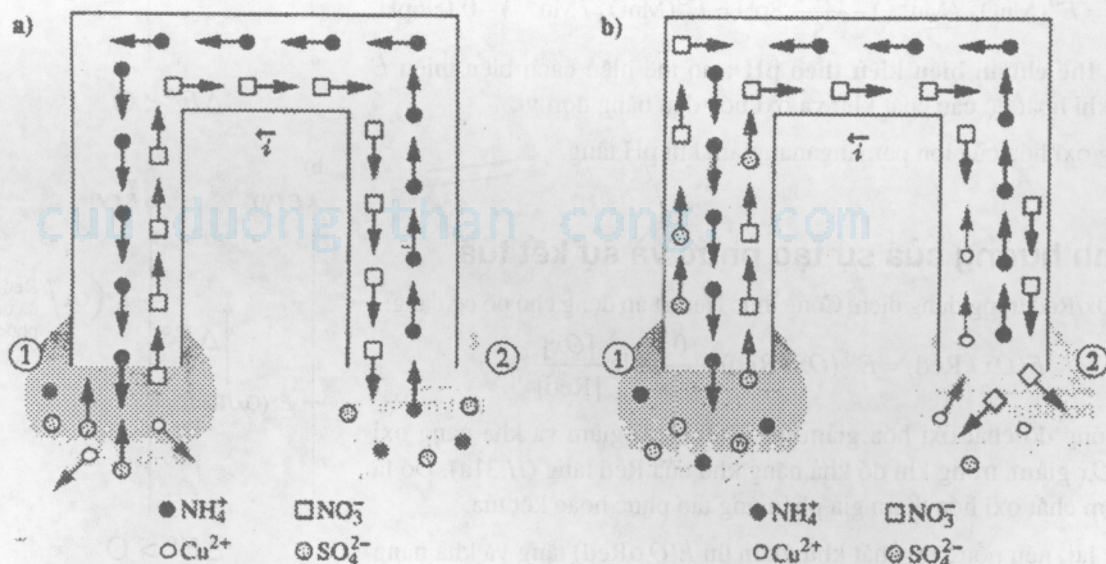
$$Q = 2.0{,}045.50.10^{-3}.96{,}5.10^3 = \mathbf{4{,}3.10^2\,C}$$

3) Khi pin hoạt động, các cation di chuyển theo cùng chiều dòng điện, các anion theo chiều ngược lại, vì vậy (*H.*29a và b):

• *trong nửa – pin số 1 :* các ion amoni NH_4^+ rời khỏi cầu nối đi vào dung dịch, để cho các ion sunfat thấm vào cầu.

• *trong nửa – pin số 2 :* các ion nitrat NO_3^- rời khỏi cầu đi vào dung dịch, để cho các ion đồng (II) Cu^{2+} thấm vào cầu.

Ở mỗi thời điểm thì cả hai nửa-pin và cầu đều trung hòa điện.



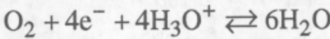
H.29. a) *Lưu thông điện tích ở trong cầu nối;* **b)** *Các chất có mặt trong cầu sau khi pin bắt đầu hoạt động.*

▶ **Để luyện tập: B.T.17.**

5.2. Ảnh hưởng của pH

5.2.1. Ví dụ về cặp O_2/H_2O

Với cặp O_2/H_2O có nửa - phương trình electron:



$$O_2 + 4e^- + 4H_3O^+ \rightleftarrows 6H_2O$$

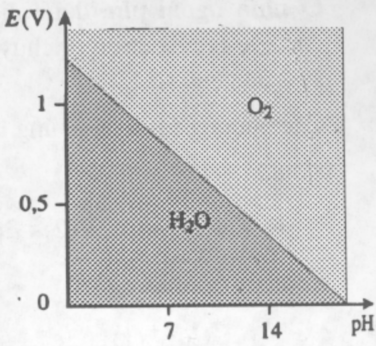
thì công thức Nernst có dạng:

$$E = E^o(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4}\lg P(O_2).\left[H_3O^+\right]^4, \text{ vì } a(H_2O) = 1$$

khi $P(O_2) = 1$ bar thì:

$$E = E^o(O_2/H_2O) - 0,06\text{ pH} = 1,23 - 0,06\text{ pH}$$

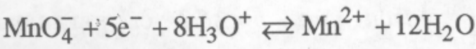
Khả năng oxi hóa của đioxi trong dung dịch nước giảm đi khi pH tăng (*hình* 30).



H.30. *Với cặp* O_2/H_2O, *thế phụ thuộc* pH.

5.2.2. Ví dụ về cặp MnO_4^-/Mn^{2+}

Với cặp MnO_4^-/Mn^{2+} có nửa phương trình electron:



$$MnO_4^- + 5e^- + 8H_3O^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 12H_2O$$

thì công thức Nernst có dạng :

$$E = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \frac{0,06}{5}\lg\frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

tức là: $E = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) - \frac{0,06}{5}.8pH + \frac{0,06}{5}\lg\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$

đặt: $E'^o = E^o(MnO_4^-/Mn^{2+}) - \frac{0,06}{5}.8pH = E^o(MnO_4^-/Mn^{2+}) - 0,096pH$

và gọi là **thế chuẩn biểu kiến theo pH** ; nó thể hiện cách biến thiên E theo pH khi hoạt độ các chất khử và oxi hóa đều bằng đơn vị.

Khả năng oxi hóa của ion pemanganat giảm khi pH tăng.

5.3. Ảnh hưởng của sự tạo phức và sự kết tủa

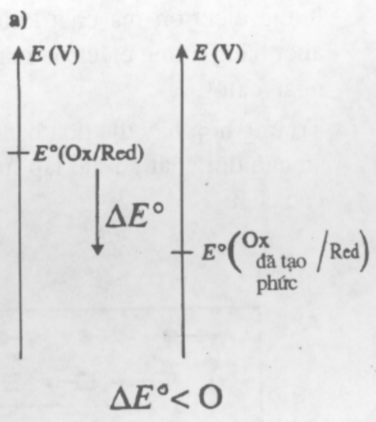
Xét cặp Ox/Red trong dung dịch. Công thức Nernst áp dụng cho nó có dạng:

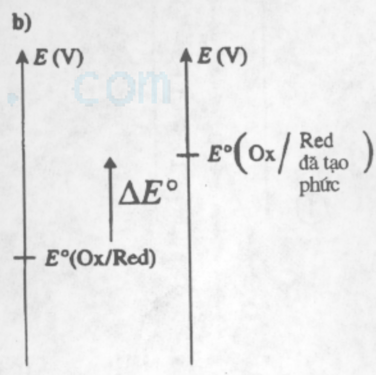
$$E(Ox/\text{Red}) = E^0(Ox/\text{Red}) + \frac{0,06}{n}\lg\frac{[Ox]}{[\text{Red}]}$$

■ Nếu nồng độ chất oxi hóa giảm thì $E(Ox/\text{Red})$ giảm và khả năng oxi hóa của Ox giảm, trong khi đó khả năng khử của Red tăng (*H.*31a). Đó là trường hợp chất oxi hóa tham gia phản ứng tạo phức hoặc kết tủa.

■ Ngược lại, nếu nồng độ chất khử giảm thì $E(Ox/\text{Red})$ tăng và khả năng khử của Red giảm (*H.*31b). Đó là trường hợp của chất khử tham gia phản ứng tạo phức hoặc tạo kết tủa.

Xét một số ví dụ về ảnh hưởng của hai kiểu phản ứng trên lên phản ứng oxi hóa - khử.





H.31. *Biến thiên khả năng oxi hóa và khử của một cặp do sự tạo phức hoặc kết tủa:* **a)** *của chất oxi hóa*, **b)** *của chất khử.*

Áp dụng 3

Lắp một pin bằng cách nối điện cực hiđro chuẩn với nửa pin tạo bởi một dây đồng nhúng vào dung dịch đồng (II) *sunfat thể tích* $V = 40{,}0$ mL, *nồng độ* $1{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1} *có thêm vào đó* 10,0 mL *dung dịch amoniac nồng độ* $0{,}50$ mol.L^{-1}.

Chấp nhận rằng chỉ tạo ra phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ *và nồng độ ion* NH_4^+ *là không đáng kể so với nồng độ* NH_3.

a) *Xác định* s.đ.đ $\mathscr{E}$ *của pin từ* $E^o(Cu^{2+}/Cu)$.

b) *Tính* $E^o([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu)$.

Dữ liệu: $E^o(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}34$ V

$$\lg\beta_4([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 13{,}2$$

Dung dịch chứa, ngoài các ion OH^- và H_3O^+, các ion Cu^{2+}, SO_4^{2-}, NH_4^+ và $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ và NH_3. Từ bản chất của pin này, s.đ.đ của nó bằng thế oxi hóa - khử E của các cặp redox có mặt trong dung dịch với:

$$E = E(Cu^{2+}/Cu) = E([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu)$$

a) Xét cặp Cu^{2+}/Cu:



$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu(r)$$

$$E(Cu^{2+}/Cu) = E^o(Cu^{2+}/Cu) + 0{,}03\lg[Cu^{2+}] \quad \textbf{(IX.13)}$$

Để tính nồng độ ion Cu^{2+} ta phải xét phản ứng tạo phức. Hằng số phức giá trị là: $K^o = \beta_4 = 1{,}6.10^{13}$ nên có thể coi phản ứng là định lượng:



$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

nồng độ đầu (mmol.L^{-1})	8	100	
nồng độ ở cân bằng (mmol.L^{-1})	ε	68	8

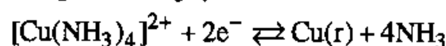
từ đó:

$$\varepsilon = [Cu^{2+}] = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{\beta_4.[NH_3]^4} = 2{,}4.10^{-11}\,\text{mol.L}^{-1}$$

$$E(Cu^{2+}/Cu) = 0{,}34 + 0{,}03\lg 2{,}4.10^{-11} = 0{,}02\text{V}$$

do đó: $\quad \mathscr{E} = \mathbf{0{,}02\ V}$

b) Xét cặp $[Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu$:



$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu(r) + 4NH_3$$

ta có:

$$E([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) = E^o([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) + 0{,}03\lg\frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[NH_3]^4} \quad \textbf{(IX.14)}$$

Để xác định giá trị của $E^o([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu)$ ta viết:

$$E = E([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) = E(Cu^{2+}/Cu)$$

nghĩa là:

$$E^o([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) + 0{,}03\lg\frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[NH_3]^4} = E^o(Cu^{2+}/Cu) + 0{,}03\lg[Cu^{2+}]$$

từ đó:

$$E^o([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) = E^o(Cu^{2+}/Cu) - 0{,}03\lg\frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[NH_3]^4[Cu^{2+}]}$$

tức là: $\mathbf{E^0([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu)}$

$$= E^o(Cu^{2+}/Cu) - 0{,}03\lg\beta_4 = \mathbf{-0{,}06\ V}$$

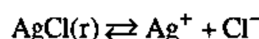
Kết luận : $E^o([Cu(NH_3)_4]^{2+}/Cu) < E^o(Cu^{2+}/Cu)$, sự tạo phức của chất oxi hóa Cu^{2+} làm giảm khả năng oxi hóa của đồng (II).

Áp dụng 4

Xác định thế redox chuẩn của cặp AgCl/Ag *khi biết thế của cặp* Ag^+/Ag *và tích tan của* AgCl.

$$E^o(Ag^+/Ag) = 0{,}80\ \text{V và } pK_S(AgCl) = 9{,}7$$

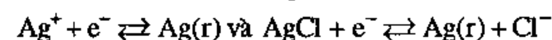
Xét một dung dịch bão hòa do hòa tan bạc clorua. Nhúng một dây bạc vào dung dịch đó; có cân bằng sau:



$$AgCl(r) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$

Dung dịch chứa, ngoài các ion OH^- và H_3O^+, các ion Ag^+ và Cl^- và bạc clorua ở trạng thái rắn. Ở cân bằng, mọi cặp có cùng một thế; đây

là trường hợp các cặp Ag^+/Ag và AgCl/Ag tương ứng với các nửa - phương trình electron:



$Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag(r)$ và $AgCl + e^- \rightleftarrows Ag(r) + Cl^-$

công thức Nernst cho chúng ta :

$$E(Ag^+/Ag) = E^o(Ag^+/Ag) + 0{,}06\lg[Ag^+]$$

$$E(AgCl/Ag) = E^o(AgCl/Ag) + 0{,}06\lg\frac{1}{[Cl^-]}$$

$$= E^o(AgCl/Ag) - 0{,}06\lg[Cl^-]$$

Ở cân bằng: $E(AgCl/Ag) = E(Ag^+/Ag)$

tức là: $E^o(AgCl/Ag) - 0{,}06\lg[Cl^-]$

$= E^o(Ag^+/Ag) + 0{,}06\lg[Ag^+]$

từ đó: $E^o(AgCl/Ag)$

$= E^o(Ag^+/Ag) + 0{,}06\lg[Ag^+] + 0{,}06\lg[Cl^-]$

$E^o(AgCl/Ag) = E^o(Ag^+/Ag) + 0{,}06\lg[Ag^+][Cl^-]$

tức là: $E^o(AgCl/Ag) = E^o(Ag^+/Ag) - 0{,}06pK_S$

hay: $\mathbf{E^o(AgCl/Ag) = 0{,}22\ V}$.

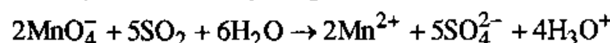
Kết luận: $E^o(AgCl/Ag) < E^o(Ag^+/Ag)$, sự kết tủa của ion bạc (I) làm giảm khả năng oxi hóa của nó.

▶ **Để luyện tập: BT.13, 17, 18, 19 và 20.**

6 Chuẩn độ oxi hóa - khử

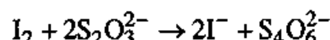
6.1. Đại cương và nhắc lại

Chuẩn độ lưu huỳnh đioxit bằng ion pemangant theo phương trình:



$$2MnO_4^- + 5SO_2 + 6H_2O \rightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 4H_3O^+$$

hoặc chuẩn độ điiot bằng ion thiosunfat theo phương trình:



$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

đã được học ở Trung học, là những ví dụ về chuẩn độ oxi hóa khử.

Mỗi phương trình trên, trong điều kiện chuẩn độ, đều là **định lượng, duy nhất và nhanh.**

Ở điểm tương đương, các chất phản ứng được trộn theo tỷ lệ hợp thức, nghĩa là số electron mà chất oxi hóa nhận thì bằng số electron mà chất khử nhường.

Vậy với các phản ứng trên:

$$n(e)_{\text{trao đổi}} = 2n_0(SO_2) = 5n_{tđ}(MnO_4^-)$$

$$n(e)_{\text{trao đổi}} = 2n_0(I_2) = n_{tđ}(S_2O_3^{2-})$$

chỉ số "0" là ban đầu, chỉ số "tđ" là tương đương biểu thị việc đưa vào đã đủ tương đương với chất cho vào trước đó.

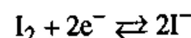
Đối với những sự chuẩn độ này thì một trong các chất phản ứng hoặc một trong các sản phẩm là có màu, điều đó cho phép ta tìm được sự tương đương giữa các chất. Tùy theo bản chất của phản ứng chuẩn độ mà ta còn có các phương pháp khác để xác định sự tương đương. Ta làm rõ phương pháp này qua hai ví dụ sau về sự biến thiên thế E của các cặp trong dung dịch khi chuẩn độ.

Trong một số trường hợp, dung dịch có thể đặc trưng bằng nồng độ đương lượng (normalité); ta làm rõ khái niệm này tuy không nên dùng.

Một dung dịch chất oxi hóa (hoặc chất khử) được gọi là một đương lượng, ký hiệu là 1 N, nếu nó có thể nhận (hoặc nhường) một mol electron trong một lít.

Ví dụ dung dịch kali pemanganat nồng độ 0,1 mol.L^{-1} sẽ là dung dịch 0,5 N khi có cặp MnO_4^-/Mn^{2+} tham gia.

Xét cặp I_2/I^- với nửa–phương trình electron tương ứng là:



$$I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^-$$

Dung dịch kali iođua 0,1 mol.L^{-1} là 0,1 N, trong khi dung dịch điiot 0,1 mol.L^{-1} lại là 0,2 N.

Nồng độ đương lượng của một chất hóa học phụ thuộc vào phản ứng nó tham gia (dung dịch điiot không có cùng nồng độ đương lượng khi nó tham gia các cặp khác nhau I_2/I^- và IO_3^-/I_2).

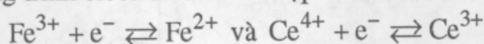
6.2. Chuẩn độ ion Fe^{2+} bằng ion Ce^{4+}

6.2.1. Giới thiệu phương pháp

Thiết bị thí nghiệm được sơ đồ hóa ở *H*.32.

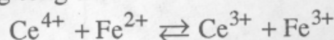
Từ bảng số liệu, ta có $E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$; $E^o(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,71V$.

Các nửa-phương trình electron của các cặp:



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \text{ và } Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$$

Phương trình cân bằng tổng thể:

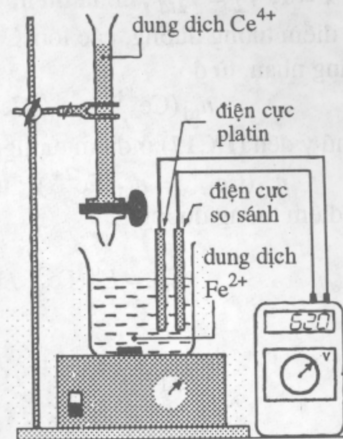


$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftarrows Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Trong phản ứng trên mỗi cặp đều tham gia một mol electron.

Từ hằng số (*xem* **IX.12**) $K^0 = 10^{\frac{(1,71-0,77)}{0,66}} = 4,6.10^{15}$ suy ra : phản ứng là định lượng.

Thực nghiệm cho thấy nó xảy ra nhanh và là duy nhất. Rót thể tích V_2 dung dịch ceri (IV) sunfat nồng độ C_2 vào thể tích V_1 dung dịch sắt (II) sunfat nồng độ C_1.



H.32. *Thiết bị dùng để chuẩn độ ion* Fe^{2+} *bằng ion* Ce^{4+}.

Ở điểm tương đương:

$$n(e^-)_{\text{trao đổi}} = n_0(Fe^{2+}) = n_{tđ}(Ce^{4+})$$

tức là :
$$C_1V_1 = C_2V_{2tđ}$$

đặt
$$x = \frac{V_2}{V_{2tđ}} \qquad \textbf{(IX.15)}$$

tức là:
$$x = \frac{V_2C_2}{V_{2tđ}C_2} = \frac{V_2C_2}{V_1C_1} \qquad \textbf{(IX.16)}$$

6.2.2. Nghiên cứu lý thuyết về E = f(x)

Xét biến thiên thế redox của các cặp trong dung dịch ở cân bằng tức là xét biến thiên *E* theo *x*.

■ **x = 0, tức là $V_2 = 0$**

Một cách nghiêm ngặt, dung dịch chỉ chứa các ion Fe^{2+}, thế redox của các cặp trong dung dịch không thể xác định được khi dùng hệ thức Nernst cho cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}. Thực tế, dung dịch có chứa những vết ion Fe^{3+}, do sự oxi hóa ion Fe^{2+} bởi đioxi hòa tan trong dung dịch; thế của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} có thể đo được nhưng nó phụ thuộc vào mức độ " mới pha" của dung dịch chuẩn độ.

■ **0< x < 1, tức là $0 < V_2 < V_{2tđ}$**

Ở mọi thời điểm, khi chuẩn độ, sự hợp thức của phản ứng yêu cầu:

$$n(Ce^{3+}) = n(Fe^{3+}) \text{ ; tức là } [Ce^{3+}] = [Fe^{3+}] \qquad \textbf{(IX.17)}$$

từ đó có bảng cân đối chất sau:

	Ce^{4+} +	Fe^{2+} ⟶	Ce^{3+} +	Fe^{3+}
Lượng đưa vào	C_2V_2	C_1V_1	0	0
Lượng ở cân bằng	ε	$C_1V_1 - C_2V_2$	C_2V_2	C_2V_2

Thế E của các cặp trong dung dịch được xác định ở mọi thời điểm chuẩn độ, dựa vào công thức Nernst cho một cặp nào đó trong hai cặp. Trước khi tương đương, dễ dàng biểu thị E qua $[Fe^{3+}]$ và $[Fe^{2+}]$:

$$E = E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

ở đây là : $E = E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06\lg\frac{C_2V_2}{(C_1V_1 - C_2V_2)}$

Khi chia mỗi số hạng trong logarit cho $C_1 . V_1$, và sử dụng (**IX.16**), ta được:

$$\mathbf{E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06\lg\frac{x}{1-x}} \qquad \textbf{(IX.18)}$$

<u>*Chú thích:*</u> *Ở thời điểm nửa – tương đương,* $x = 0,5$; $E = E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+})$.

■ $x = 1,\ V_2 = V_{2td}$, **đó là điểm tương đương**

Ở điểm tương đương, các ion Ce^{4+} và Fe^{2+} đã trộn lẫn với những lượng bằng nhau, từ đó:

$$n_{td}(Ce^{4+}) + n_{td}(Ce^{3+}) = n_{td}(Fe^{3+}) + n_{td}(Fe^{2+})$$

Chú ý đến **(IX.17)** ở điểm tương đương, ta có:

$$n_{td}(Ce^{4+}) = n_{td}(Fe^{2+}) \ ; \text{ tức là } [Ce^{4+}]_{td} = [Fe^{2+}]_{td} \qquad \textbf{(IX.19)}$$

Ở điểm tương đương:

$$E_{td} = E^{o}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0{,}06\lg\frac{[Fe^{3+}]_{td}}{[Fe^{2+}]_{td}}$$

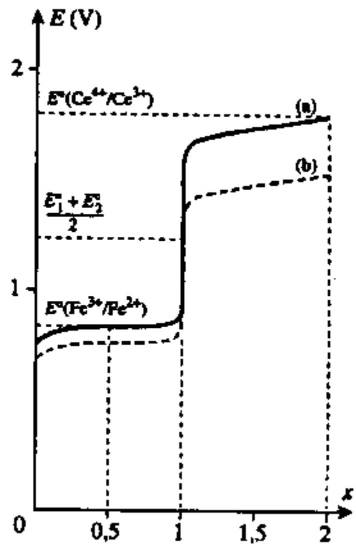
và :

$$E_{td} = E^{o}(Ce^{4+}/Ce^{3+}) + 0{,}06\lg\frac{[Ce^{4+}]_{td}}{[Ce^{3+}]_{td}}$$

từ đó: $2E_{td} = E^{o}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + E^{o}(Ce^{4+}/Ce^{3+}) + 0{,}06\lg\dfrac{[Fe^{3+}]_{td}[Ce^{4+}]_{td}}{[Fe^{2+}]_{td}[Ce^{3+}]_{td}}$

Khi kể đến các hệ thức **(IX.17)** và **(IX.19)**:

$$E_{td} = \frac{1}{2}[E^{o}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + E^{o}(Ce^{4+}/Ce^{3+})] \qquad \textbf{(IX.20)}$$



H.33. *Đường cong $E = f(x)$ khi chuẩn độ ion Fe^{2+} bằng ion Ce^{4+}:*

a) *đường cong lý thuyết.*

b) *đường cong thực nghiệm.*

■ **$x > 1$, tức là $V_2 > V_{td}$**

Fe^{2+} chỉ còn lượng nhỏ ở dạng vết, do đó dễ dàng xác định E khi dùng hệ thức Nernst cho cặp Ce^{4+}/Ce^{3+} :

$$[Ce^{3+}] = \frac{C_2.V_{2td}}{V_2 + V_1} \quad \text{và} \quad [Ce^{4+}] = \frac{C_2V_2 - C_2V_{2td}}{V_2 + V_1}$$

từ đó :

$$E = E^{0}(Ce^{4+}/Ce^{3+}) + 0{,}06\lg\frac{C_2V_2 - C_2V_{2td}}{C_2V_{2td}}$$

tức là :

$$\mathbf{E = E^{o}(Ce^{4+}/Ce^{3+}) + 0{,}06\lg(x-1)} \qquad \textbf{(IX.21)}$$

Vậy dễ dàng vẽ được đồ thị $E = f(x)$ (*hình* 33).

<u>*Chú thích :*</u> • *Với* $x = 2,\ E = E^{o}(Ce^{4+}/Ce^{3+})$.

• *Ở lân cận với $x = 0{,}5$ và $x = 2$ thì E ít biến đổi ; Các dung dịch tương ứng là các* ***dung dịch đệm redox.***

• *Để thiết lập nhanh chóng các phương trình thì nên lập thành bảng sau:*

	Ce^{4+} +	Fe^{2+} ⟶	Ce^{3+} +	Fe^{3+}
Lượng đưa vào (ban đầu)	C_2V_2	C_1V_1	0	0
Lượng ở cân bằng: *– trước điểm tương đương*	ε	$C_1V_1 - C_2V_2$	C_2V_2	C_2V_2
– ở điểm tương đương	ε'	ε'	C_2V_{2td}	C_2V_{2td}
– sau điểm tương đương	$C_2V_2 - C_1V_1$	ε''	C_2V_{2td}	C_2V_{2td}

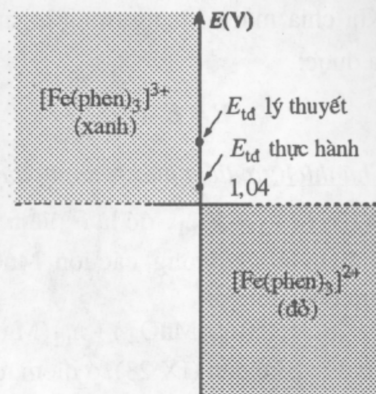
6.2.3. So sánh với thực nghiệm

Chồng lên đường cong lý thuyết $E = f(x)$ đường cong thu được từ việc đo thế của các cặp trong dung dịch (*H*.33) ta thấy rằng hai đường có cùng một dáng điệu nhưng không trùng nhau; giải thích như sau:

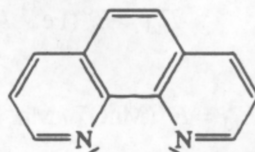
Môi trường, được axit hóa mạnh bởi axit sunfuric, chứa các ion sunfat, vì vậy nó tạo ra các phức, đặc biệt là với các ion Fe^{3+} và Ce^{4+} : $[Fe(SO_4)_2]^-$ và $[Ce(SO_4)]^{2+}$. Như đã thấy ở *mục* 5.3, sự tạo phức của chất oxi hóa làm giảm thế của cặp liên quan; trong môi trường với $[SO_4^{2-}] = 1$ mol.L^{-1}, $E^{o}(Ce(IV)/Ce(III)) = 1{,}44$ V và $E^{o}(Fe(III)/Fe(II)) = 0{,}68$ V. Vậy: $E_{td} \approx 1{,}06V$.

6.2.4. Chỉ thị mầu redox

Ở điểm tương đương ta thấy có bước nhảy thế đột ngột; mọi cặp redox mà các chất Ox và Red có những màu khác nhau và thế nằm ở gần $E_{tđ}$ thì đều có thể dùng làm *chỉ thị kết thúc chuẩn độ*. Đó là trường hợp của các phức của orthophenanthrolin với các ion Fe^{2+} và Fe^{3+} (*H*.34).



phen viết tắt của orthophenanthrolin có công thức:



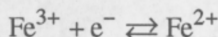
H.34. *Orthophemanthrolin có thể dùng làm chất chỉ thị kết thúc chuẩn độ ion* Fe^{2+} *bằng* Ce^{4+}.

6.3. Chuẩn độ ion sắt Fe^{2+} bằng ion pemangant MnO_4^-

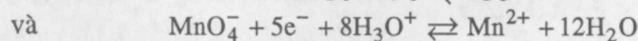
6.3.1. Giới thiệu phương pháp

Thiết bị thí nghiệm được sơ đồ hóa ở *hình* 35. Từ bảng số liệu ta có: $E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$ và $E^o(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51V$

Các nửa phương trình electron:

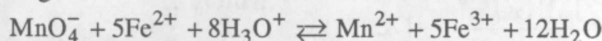


$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$



và $$MnO_4^- + 5e^- + 8H_3O^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 12H_2O$$

Phản ứng tổng thể:



$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H_3O^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 12H_2O$$

có 5 mol electron trao đổi.

Hằng số **(IX.12)** $K^o = 10^{\frac{5.(1,51-0,77)}{0,06}} = 4,6\,.\,10^{61}$, chứng tỏ phản ứng là định lượng. Thực nghiệm cho thấy phản ứng này nhanh và là duy nhất.

Đổ dung dịch kali pemanganat thể tích V_2 nồng độ C_2 vào dung dịch sắt (II) sulfat thể tích V_1, nồng độ C_1 đã axit hóa bằng axit sunfuric.

Ở cân bằng:

$$n(e^-)_{\text{trao đổi}} = n_0(Fe^{2+}) = 5n_{tđ}(MnO_4^-)$$

tức là: $$C_1V_1 = 5C_2V_{2tđ}$$

Ta đặt : $$x = \frac{V_2}{V_{2tđ}} = \frac{V_2C_2}{V_{2tđ}C_2} = \frac{5V_2C_2}{V_1C_1} \quad \textbf{(IX.22)}$$

6.3.2. Nghiên cứu lý thuyết về $E = f(x)$

Xét biến thiên thế các cặp trong dung dịch ở cân bằng, tức là xét biến thiên *E* theo *x*.

■ **x = 0, tức là $V_2 = 0$**

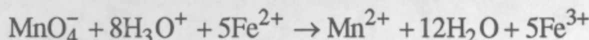
Xem *mục* 6.2.2.

■ **0 < x < 1, tức là $0 < V_2 < V_{2tđ}$**

Ở mọi thời điểm chuẩn độ, sự hợp thức của phản ứng yêu cầu:

$$5n(Mn^{2+}) = n(Fe^{3+}) \text{ ; tức là } 5[Mn^{2+}] = [Fe^{3+}] \quad \textbf{(IX.23)}$$

Từ đó suy ra bảng cân đối chất sau:

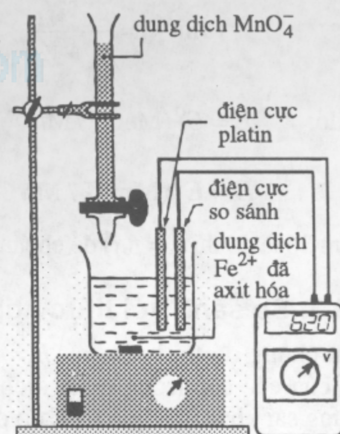


	$MnO_4^- + 8H_3O^+$	$+ 5Fe^{2+}$	$\rightarrow Mn^{2+} + 12H_2O$	$+ 5Fe^{3+}$
lượng đưa vào	C_2V_2	C_1V_1	0	0
lượng ở cân bằng	ε	$C_1V_1 - 5C_2V_2$	C_2V_2	$5C_2V_2$

Trước tương đương dễ dàng biểu thị E qua $[Fe^{3+}]$ và $[Fe^{2+}]$:

$$E = E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

tức là: $$E = E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06\lg\frac{5C_2V_2}{(C_1V_1 - 5C_2V_2)}$$



H.35. *Thiết bị dùng để chuẩn độ ion* Fe^{2+} *bằng ion* MnO_4^-.

Khi chia mỗi số hạng trong logarit cho $C_1.V_1$ và dùng hệ thức **(IX.22)** ta được:

$$E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06\lg\frac{x}{1-x} \qquad \text{(IX.24)}$$

<u>*Chú thích:*</u> *ở điểm nửa – tương đương,* $x = 0,5$; $E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$.

■ **$x = 1$, $V_2 = V_{2tđ}$, đó là ở điểm tương đương.**

Ở điểm tương đương, các ion MnO_4^- và Fe^{2+} đã trộn với nhau theo tỷ lệ hợp thức, do đó:

$$5(n_{tđ}(MnO_4^-) + n_{tđ}(Mn^{2+})) = n_{tđ}(Fe^{2+}) + n_{tđ}(Fe^{3+})$$

Từ đó và kể đến (IX.23), ở điểm tương đương có:

$$5n_{tđ}(MnO_4^-) = n_{tđ}(Fe^{2+}) \text{, tức là } 5[MnO_4^-]_{tđ} = [Fe^{2+}]_{tđ} \qquad \text{(IX.25)}$$

Ở điểm tương đương:

$$E_{tđ} = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,06\lg\frac{[Fe^{3+}]_{tđ}}{[Fe^{2+}]_{tđ}} \qquad \text{(IX.26)}$$

và: $$E_{tđ} = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + 0,012\lg\frac{[MnO_4^-]_{tđ}[H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]_{tđ}} \qquad \text{(IX.27)}$$

Nhân hệ thức **(IX.27)** với 5 rồi cộng kết quả thu được với **(IX.26)** được :

$$6E_{tđ} = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 5E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + 0,06\lg\frac{[Fe^{3+}]_{tđ}[MnO_4^-]_{tđ}.[H_3O^+]^8}{[Fe^{2+}]_{tđ}[Mn^{2+}]_{tđ}}$$

Kể đến **(IX.23)** và **(IX.25)**, nó trở thành:

$$6E_{tđ} = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 5E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + 0,06\lg[H_3O^+]^8$$

vậy : $$E_{tđ} = \frac{E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 5E^0(MnO_4^-/Mn^{2+})}{6} - 0,08pH \qquad \text{(IX.28)}$$

Thế ở điểm tương đương phụ thuộc vào pH.

■ **$x > 1$, tức là $V_2 > V_{tđ}$**

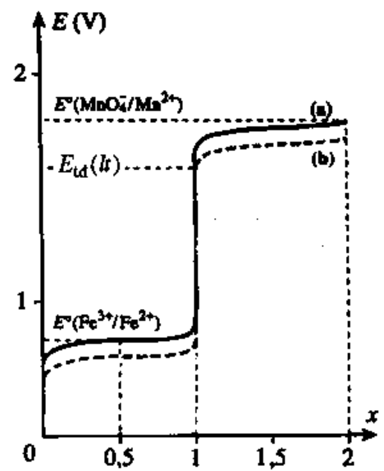
Các ion pemanganat bây giờ là dư:

$$[Mn^{2+}] = \frac{C_2V_{2tđ}}{V_1 + V_2} \quad \text{và} \quad [MnO_4^-] = \frac{C_2(V_2 - V_{2tđ})}{V_1 + V_2}$$

từ đó: $$E = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + 0,012\lg\frac{C_2(V_2 - V_{2tđ})[H_3O^+]^8}{C_2V_{2tđ}}$$

tức là : $$E = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + 0,012\lg(x-1) - 0,096pH \qquad \text{(IX.29)}$$

Hình 36 là đồ thị $E = f(x)$ để chuẩn độ ion Fe^{2+} bằng ion MnO_4^- khi pH = 0.



H.36. *Đường cong E = f(x) khi chuẩn độ ion* Fe^{2+} *bằng ion* MnO_4^- :

a) *Đường cong lý thuyết.*

b) *Đường cong thực nghiệm.*

6.3.3. So sánh với thực nghiệm

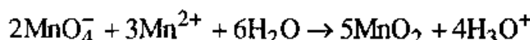
Xếp chồng đồ thị lý thuyết $E = f(x)$ lên đường cong thu được từ việc đo thế của các cặp trong dung dịch (*H*.36). Cũng như trước đây, ta thấy có những sai khác: các giá trị E đo được đều nhỏ hơn giá trị lý thuyết.

Vì môi trường được axit hóa mạnh bằng axit sunfuric, sự tạo phức giữa các ion Fe^{3+} và SO_4^{2-} giải thích được sự sai lệch khi $x < 1$.

Ngược lại, khi $x > 1$ việc giải thích sai lệch phải dựa vào hiện tượng *thế hỗn hợp* sẽ học ở năm thứ hai.

Chú thích:

- *Các dung dịch tương ứng với $x \approx 0,5$ và $x \approx 2$ là những dung dịch đệm redox.*
- *Dung dịch muốn chuẩn độ phải được axit hóa, nhưng các axit clohiđric và nitric không dùng được vì có các phản ứng gây nhiễu (H.37).*
- *Khi chuẩn độ, dung dịch chuẩn nói chung có thể được để ở buret hoặc bình; khi chuẩn độ ion Fe^{2+} bằng ion MnO_4^-, cần phải để dung dịch kali pemanganat ở buret. Thực vậy, nếu ion MnO_4^- ở bình thì nó có thể phản ứng với các ion Mn^{2+} xuất hiện trong dung dịch trong quá trình chuẩn độ theo phương trình (H.38) :*

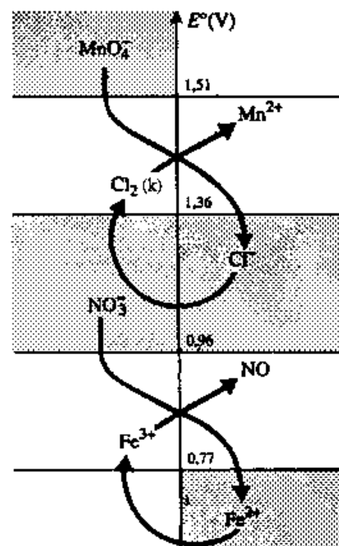


$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 6H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H_3O^+$$

Nó là một phản ứng làm nhiễu kết quả chuẩn độ. Phản ứng này chậm hơn phản ứng chuẩn độ nên có thể bỏ qua được khi dung dịch kali pemanganat được để ở buret, và sẽ không như vậy nếu để dung dịch đó ở bình.

- *Trong phép chuẩn độ, khi số nguyên tử của nguyên tố oxi hóa (hay khử) trong một phân tử là khác nhau ($Cr_2O_7^{2-}$, Cr^{3+}, I_2, I^-, ...) hoặc khi mà các chất oxi hóa và khử không đồng thời ở trong dung dịch (O_2/H_2O_2, Cu^{2+}/Cu_2O, ...), việc tính thế của các cặp ở điểm tương đương sẽ không đơn giản như trong hai trường hợp ví dụ ở trên. Thực vậy thế ở điểm tương đương phụ thuộc vào không chỉ pH mà còn vào nồng độ hay áp suất của một số chất. Những trường hợp kiểu như vậy sẽ xét trong các bài tập.*

▶ **Để luyện tập : BT.22 đến 25.**



H.37. *Ion nitrat oxi hóa ion sắt (II) và ion pemanganat oxi hóa ion clorua: axit nitric và axit clohiđric không thể dùng để axit hóa dung dịch, nếu không thì phản ứng chuẩn độ không còn là phản ứng duy nhất xảy ra.*

7 Biểu đồ thế - pH

Mục tiêu là xác định miền ưu thế và miền tồn tại của các chất oxi hóa và khử khác nhau tùy theo thế và pH của dung dịch.

Sự xác định các biên cần được thực hiện theo những quy ước đối với các chất oxi hóa và khử nêu ở *mục* 4.3.

Mục này không có trong chương trình của ban PTSI.

7.1. Biểu đồ thế - pH của nước

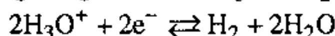
7.1.1. Biểu đồ

Nước tham gia vào hai cặp redox: cặp H_2O/H_2 với vai trò chất oxi hóa và cặp O_2/H_2O với vai trò chất khử.

■ **Nước là chất oxi hóa: cặp H_2O/H_2**

Trong cặp này, số oxi hóa của nguyên tố hiđro thay đổi (+I trong nước và 0 trong H_2). Số oxi hóa của hiđro cũng bằng +I trong ion hiđroni và ion hiđroxit; do đó H_3O^+/H_2 và OH^-/H_2 cũng là những cách viết khác của cặp này.

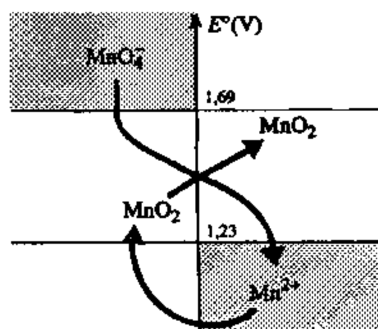
Trong thực hành thường dùng cách viết H_3O^+/H_2:



$$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2 + 2H_2O$$

Với cặp này, hệ thức Nernst có dạng:

$$E = E^o(H_3O^+/H_2) + \frac{0,06}{2}\lg\frac{h^2}{P(H_2)} \qquad \textbf{(IX.30)}$$



H.38. *Sự trung chuyển các ion MnO_4^-, Mn^{2+} thành MnO_2 làm sai lệch sự chuẩn độ.*

Vì $E^o(H_3O^+/H_2) = 0V$ nên

$$E = -0,06pH - 0,03\lg P(H_2)$$

Khi vẽ biểu đồ ở $P(H_2) = 1$ bar, biên giữa các chất H_2 và H_2O biểu thị bằng phương trình:

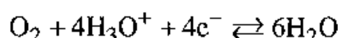
$$\mathbf{E_1 = -0,06\ pH} \qquad \textbf{(IX.31)}$$

■ **Nước là chất khử: cặp O_2/H_2O**

Trong cặp này, số oxi hóa của nguyên tố oxi thay đổi (-II ở H_2O, O ở O_2).

Số oxi hóa của oxi cũng bằng -II trong ion hiđroni và trong ion hiđroxit. Do đó O_2/H_3O^+ và O_2/OH^- cũng là những cách viết khác của cặp này.

Trong thực hành thường dùng cách viết $O_2/H_2O^{(*)}$:



$$O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \rightleftarrows 6H_2O$$

Với cặp này, hệ thức Nernst viết là:

$$E = E^o(O_2/H_2O) + \frac{0,06}{4}\lg h^4.P(O_2) \qquad \textbf{(IX.32)}$$

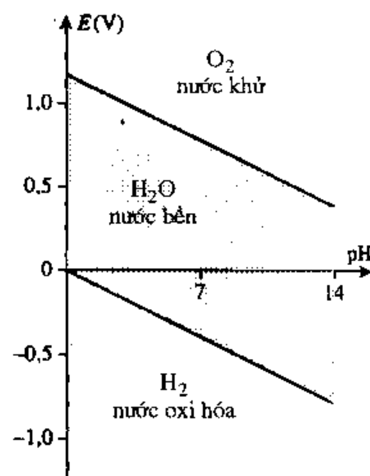
vì $E^o(O_2/H_2O) = 1,23V$ nên :

$$E = 1,23 - 0,06pH + 0,015\lg P(O_2)$$

Khi vẽ biểu đồ ở $P(O_2) = 1$ bar, biên giữa các chất O_2 và H_2O biểu thị bằng phương trình:

$$\mathbf{E_2 = 1,23 - 0,06pH} \qquad \textbf{(IX.33)}$$

Các đường cong $E_1 = f(pH)$ và $E_2 = g(pH)$ trên biểu đồ cho thấy rõ ba miền mà ta sẽ nghiên cứu ở phần sau (*H*.39).



H.39. *Biểu đồ E = f(pH) của nước trong trường hợp:*
$P(H_2) = P(O_2) = 1,0$ bar.

7.1.2. Khai thác biểu đồ

■ Nước bền trong miền nằm giữa hai đường thẳng: mọi dung dịch có điểm biểu diễn (pH ; *E*) nằm trong miền này đều không thể là môi trường của phản ứng oxi hóa-khử liên quan đến một trong hai cặp của nước.

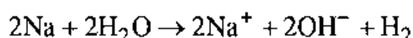
■ Trong miền xác định bởi $E < -0,06$ pH thì nước là chất oxi hóa, nghĩa là nó có thể bị khử thành đihiđro: các kim loại như sắt, kẽm, nhôm, natri đều có khả năng khử nước. Dễ dàng kiểm chứng được rằng:

• Kẽm phản ứng với nước trong môi trường axit theo phương trình:



$$Zn + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O$$

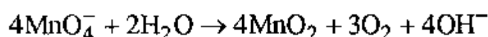
• Natri phản ứng với nước theo phương trình :



$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2$$

■ Trong miền xác định bởi $E > 1,23 - 0,06$ pH thì nước là chất khử, nghĩa là nó có thể bị oxi hóa thành đioxi: các chất oxi hóa như điclo Cl_2, nước oxi già H_2O_2, ion pemanganat MnO_4^-, ion đicromat $Cr_2O_7^{2-}$, ion hipoclorit ClO^- và ion peoxođisunfat $S_2O_8^{2-}$ đều oxi hóa nước.

Tuy nhiên hầu hết các phản ứng này đều rất chậm. Ví dụ khi bảo quản dung dịch kali pemanganat quá lâu, vẩn đục màu hạt dẻ của mangan đioxit MnO_2 xuất hiện từ từ theo phương trình :



$$4MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2 + 3O_2 + 4OH^-$$

* *Để lập biểu đồ E = f(pH), nên dùng ion H_3O^+ để cân bằng các nửa – phương trình redox mà không dùng ion OH^-, dù bản chất thực của hệ là gì.*

7.2. Biểu đồ thế - pH của sắt

7.2.1.Biểu đồ

Chương trình giới hạn ở nghiên cứu các số oxi hóa 0, I và II của sắt ở dạng Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}, $Fe(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$. Các bảng số liệu về các chất này cho ta:

$$pK_s(Fe(OH)_2) = pK_s = 15{,}1 \text{ và } pK_s(Fe(OH)_3) = pK'_s = 38{,}0$$

$$E^o(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}44V \text{ và } E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}77V$$

Biểu đồ $E = f(\text{pH})$ được vẽ theo nồng độ tổng cộng của nguyên tố sắt trong dung dịch $C_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Nên vẽ từng bước theo việc lập các phương trình biên.

■ pH khi xuất hiện kết tủa

• $Fe(OH)_2$ hình thành khi $[Fe^{2+}][OH^-]^2 \geq K_s$ tức là khi: $[OH^-] \geq \left(\dfrac{K_s}{[Fe^{2+}]}\right)^{1/2}$

Với $[Fe^{2+}] = C_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} thì :

$$[OH^-] \geq 3{,}0.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}\text{, tức là } pH_1 \geq 7{,}45$$

• $Fe(OH)_3$ hình thành khi $[Fe^{3+}][OH^-]^3 \geq K'_s$ tức là $[OH^-] \geq \left(\dfrac{K'_s}{[Fe^{+3}]}\right)^{1/3}$.

Với $[Fe^{3+}] = C_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1} thì :

$$[OH^-] \geq 1{,}0.10^{-12} \text{ mol.L}^{-1} \text{ tức là } pH_2 \geq 2{,}0$$

Hai giá trị pH này giới hạn miền tồn tại của sắt (II) hiđroxit và của sắt (III) hiđroxit (*H.* 40a).

■ Nghiên cứu các biên $E = f(\text{pH})$

Các giá trị pH thu được ở trên cho phép lập bảng sau, làm xuất hiện các biên cần phải nghiên cứu :

<table>
<tr><td>pH
số
oxi hóa</td><td colspan="3">2,0   7,45</td></tr>
<tr><td>III</td><td>Fe^{3+}</td><td colspan="2">$Fe(OH)_3$</td></tr>
<tr><td>II</td><td colspan="2">Fe^{2+}</td><td>$Fe(OH)_2$</td></tr>
<tr><td>0</td><td colspan="3">Fe</td></tr>
</table>

• *Biên* Fe^{3+}/Fe^{2+} *ở* pH < 2

Với cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} : $\quad Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$

$$E = E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0{,}06\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad \textbf{(IX.34)}$$

Ở biên thì $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$, do đó :

$$E_1 = 0{,}77V \ (H.40b)$$

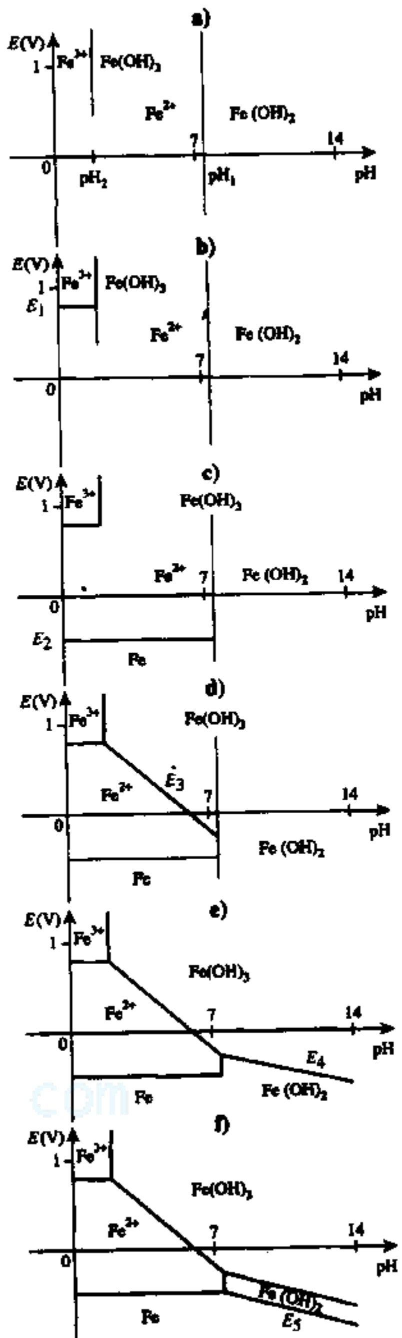
• *Biên* Fe^{2+}/Fe *ở* pH < 7,45

Với cặp Fe^{2+}/Fe : $\quad Fe^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Fe$

$$E = E^o(Fe^{2+}/Fe) + 0{,}03\lg[Fe^{2+}] \qquad \textbf{(IX.35)}$$

Ở biên thì $[Fe^{2+}] = C_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}, do đó :

$$E_2 = -0{,}50V \ (H.40c)$$



H.40. *Vẽ từng bước biểu đồ* $E = f(\text{pH})$

a) *các biên:* $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$ *và* $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$;

b) *biên* Fe^{3+}/Fe^{2+} ;

c) *biên* Fe^{2+}/Fe ;

d) *biên* $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$;

e) *biên* $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$;

f) *biên* $Fe(OH)_2/Fe$.

LỜI GIẢI CÁC BÀI TẬP

1.1. Radio (vô tuyến) : 1,5 km

$\varepsilon = 1,32.10^{-28}$ J $= 8,27.10^{-10}$ eV

I.R: 100 μm ;

$\varepsilon = 1,99.10^{-21}$ J $= 12,4.10^{-3}$ eV

Khả kiến : 500 nm;

$\varepsilon = 3,97.10^{-19}$ J $= 2,48$ eV

U.V : 100 nm ; $\varepsilon = 1,99.10^{-18}$ J $= 12,4$ eV

X : 0,15 nm ; $\varepsilon = 1,32.10^{-15}$ $J =$ 8,27eV

1.2. $\lambda = \dfrac{h.c}{e\Delta E} = \dfrac{1239,8.10^{-6}}{\Delta E}$ với λ tính bằng m và ΔE tính bằng eV ($1,24.10^3$ với các chữ số thông thường).

1.3.1) 299kJ.mol^{-1} ; tím

2) 119,6 GJ.mol^{-1}

3) 4.10^{+5} có sự tách hiện tượng hóa học và hiện tượng hạt nhân

1.4. Dùng c với 4 chữ số có nghĩa :

$n = 2$; λ = 121,6 nm ; $n = 3$; λ = 102,6 nm;

$n = 4$; λ = 97,3 nm; $n \to \infty$ $\lambda_{lim} = 91,2$ nm ;

1.5. 1) I.R : 1875 nm ; khả kiến : 656,3 nm và 486,1 nm ;

U.V : 121,6 nm ; 102,6 nm.

2) $\nu_1 = 160$ THz ; $\nu_2 = 457$ THz ; $\nu_3 = 617$ THz ;

$\nu_4 = 2467$ THz ; $\nu_5 = 2924$ THz ;

$\nu_1 + \nu_2 = \nu_3$; $\nu_2 + \nu_4 = \nu_5$;

1.6. 1) 91,3 nm.

2) 0,850 eV ; $\lambda_{4\to3} = 1878$ nm ;

$\lambda_{4\to2} = 487$ nm ; $\lambda_{4\to1} = 97,4$ nm.

1.7. 1) và 2) $\lambda_{3\to2} = 657$ nm ; $\lambda_{3\to1} = 103$ nm

3) 1,51 eV ; 145,5 kJ.mol^{-1} .

1.8. 1) Xem bài giảng ; 2) E_i biểu thị năng lượng ion hóa ở trạng thái cơ bản.

3) Li^{2+} là dạng hidro ; Be^+ không phải vì có 3 electron.

4) $E_i = Z^2.E_i(H)$;

với He^+, $E_i = 4.13,6 = 54,4 eV$;

với Li^{2+}, $E_i = 9.13,6 = 122,4$ eV.

5) He^+ : -54,4 ; - 13,6 ; -6,04 ; - 3,4 eV.

Li^{2+} : - 122,4 ; - 30,6 ; -13,6 ; -7,65eV

1.9. 1) Với $\lambda = 97,35$ nm, $\varepsilon = 12,75$ eV.

$E_n = E_1 + \varepsilon = -0,85$ eV, vậy $n = 4$.

2) $\lambda_{4\to3} = 1878$ nm ; $\lambda_{4\to2} = 486,9$ nm ; $\lambda_{4\to1} = 97,4$ nm.

1.10. 1) V. 2) V. 3) F. 4) V. 5) F. 6) F. 7) V. 8) F. 9) F. 10) V. 11) F. 12) F. 13) V. 14) F. 15) V.

1.11. 1) Mặt phẳng nút là mặt phẳng trên đó hàm sóng triệt tiêu.

2) Chúng là những quả cầu mà bán kính là nghiệm của phương trình :

$$\left(6 - \frac{4r}{a_0} + \frac{4r^2}{9a_0^2}\right) = 0$$

Nghiệm : $r = 1,9.a_0$ và $r = 7,1a_0$

1.12. 1) $2,19.10^{29}$ photon.s^{-1}

2) $2,79.10^{18}$ photon.s^{-1}

1.13. • a đồng nhất với [công suất × bình phương thời gian] :

$a = P.\nu^{-2} = 5.10^{-13}$ J.s $\approx 10^{21} h$: vật cổ điển.

• a đồng nhất với [năng lượng x thời gian]

$a = E.\lambda / c = 1,6.10^{-33}$ J.s $\approx 3h$: vật lượng tử.

1.14. 1) $N_2 / N_1 = 4.10^{-171}$.

2) $N_2 / N_1 = 2.10^{-26}$.

3) $10,3.10^3$ K.

4) Không, vì những nhiệt độ như vậy không thể thực hiện một cách có thể kiểm soát được.

1.15. 1) 13,6 eV.

2) 10,2 eV ; 10,2 eV là một điện áp dễ có được ; vậy có thể kích thích những nguyên tử hidro bằng cách bắn phá chúng bởi một chùm electron được gia tốc bằng một hsđt là một von.

3) $\lambda_{2\to1} = 122 nm$.

1.16. $\dfrac{1}{\lambda_{1\to4}} = \dfrac{\Delta E_{n\to4}}{c.h}$

$$= R_{He^+}\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right) = 4R_H\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

$$= \frac{4}{(\lambda_{\infty\to1})_H}.\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$

với $(\lambda_{\infty\to1})_H = 91,12 nm$.

Những vạch của dãy Pickering ứng với $n \geq 5$.

n	5	6	7	8	9
$\lambda_{n\to4}$	1 012	656	541	486	454

n	10	11	12	13	14
$\lambda_{n\to4}$	434	420	410	403	397

Những vạch thuộc miền khả kiến là sao cho :

400 nm ≤ λ ≤ 800 nm

Chú thích : Theo công thức trên, những vạch của dãy này ứng với n chẵn thực tế trùng với những vạch của dãy Balmer của hiđro (thực ra có sự chênh lệch chút ít do có khác nhau về khối lượng rút gọn).

1.17. • $2s$: $D_r(r) = \left(\dfrac{1}{a_0}\right)^3.\dfrac{1}{8}.\left(2 - \dfrac{r}{a_0}\right)^2.r^2.e^{-\frac{r}{a_0}}$;

đạo hàm của nó là :

$$\frac{1}{8a_0^2}.\left(\frac{r}{a_0}\right).\left(2 - \frac{r}{a_0}\right).\left(\frac{r^2}{a_0^2} - \frac{6r}{a_0} + 4\right).e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Nó triệt tiêu khi : $\dfrac{r}{a_0} = 0$; 0,77 ; 2 ; 5,24 ; ∞

$D_r(r)$ là max khi $\dfrac{r}{a_0} = 0,77$ và 5,24 ; bán kính của AO 2s là $5,24a_0 = 277 pm$.

• $2p$: $D_r(r) = \dfrac{1}{a_0^5}.\dfrac{1}{24}.r^4.e^{-\frac{r}{a_0}}$; đạo hàm của nó là : $\dfrac{1}{24a_0^2}.\left(\dfrac{r}{a_0}\right)^3.e^{-\frac{r}{a_0}}.\left(4 - \dfrac{r}{a_0}\right)$.

Nó triệt tiêu khi $\dfrac{r}{a_0} = 0$; 4 ; ∞

$D_r(r)$ là max khi $\dfrac{r}{a_0} = 4$; bán kính của AO 2p là $4.a_0 = 212$ pm.

1.18. 1) Mặt phẳng đối xứng : xOy ; xOz và yOz ; mặt phẳng phản đối xứng : những mặt phẳng thẳng đứng có vết là những phân giác của trục Ox và trục Oy.

2) Vì mặt phẳng xOy là mặt phẳng đối xứng nên chỉ cần xét nửa không gian z ≥ 0; xuất phát từ trục của x và quay theo chiều lượng giác.

+ ; - ; - ; + ; + ; - ; - ; +

3) Dọc theo trục Ox và Oy.

1.19. 1) Mặt phẳng đối xứng : xOz ; những mặt phẳng vuông góc với xOz và có vết là những phân giác của trục Ox và Oz. Mặt phẳng phản đối xứng : xOy và yOz.

2) Vì xOz là mặt phẳng đối xứng nên chỉ cần xét nửa không gian $y \geq 0$; xuất phát từ trục của x và quay theo chiều lượng giác :

+ ; + ; - ; - ; + ; + ; - ; -

3) Dọc theo trục Ox và Oz.

1.20. 1) Xem bài giảng.

2) $P(R_1 R_2) =$ số đo diện tích gồm trong đường cong D(r), trục nằm ngang và hai đường thẳng đứng có hoành độ tương ứng là R_1 và R_2.

3) $P(R_1, R_2) = \int_{R_1}^{R_2} D(r).dr$

$$= \int_{R_1}^{R_2} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 .4e^{-\frac{2r}{a_0}}.r^2.dr$$

4) Thực hiện phép đổi biến : $t = 2r/a_0$; t_1 và t_2 là những giá trị ứng với R_1 và R_2.

$P(t_1, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} \frac{1}{2}.e^{-t}.t^2.dt$

$$= \left[\left(-\frac{t^2}{2} - t - 1\right).e^{-t}\right]_{t_1}^{t_2}$$

a) $R_1 = 0{,}9a_0$; $R_2 = 1{,}19a_0$, nghĩa là $t_1 = 1{,}8$; $t_2 = 2{,}2$; $P(R_1, R_2) = 0{,}108$

b) $R_1 = 0{,}59.a_0$; $R_2 = 1{,}59.a_0$, nghĩa là $t_1 = 1$; $t_2 = 3$; $P(R_1, R_2) = 0{,}497$.

1.21. 1) Trong hộp : $E = K + E_p(x) = K > 0$, vậy :

$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \alpha^2.\psi = 0$; với $\alpha^2 = \frac{8\pi^2.mE}{h^2} > 0$

Nghiệm tổng quát có dạng :

$$\psi = A.cos(\alpha.x) + B.sin(\alpha.x)$$

- Nghiệm chẵn theo x : $\psi = A.cos(\alpha.x)$
- Nghiệm lẻ theo x : $\psi = B.sin(\alpha.x)$

2) Điều kiện chuẩn hóa : $1 = \int_{-a/2}^{a/2} A^2.cos^2.(\alpha.x)dx$ cho $A = \sqrt{\frac{2}{a}} = B$

3) Điều kiện $\psi(-a/2) = \psi(+a/2) = 0$ buộc : $\alpha = \frac{(2k+1)\pi}{a}$, nghĩa là $E_{chẵn} = (2k+1)^2.\frac{h^2}{8.ma^2}$

2.2. 1) $1s^2 2s^2 2p^5$;

2) $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$. Để có cấu trúc này từ trạng thái cơ bản, một electron phải đi từ phân lớp 2p đến phân lớp 3s ; muốn vậy phải cung năng lượng cho nguyên tử.

2.3. 1) b). 2) c) với 2 electron độc thân có spin song song.

3) a); 4) c) ; a) ; d)

2.4. O(Z = 8) : $1s^2 2s^2 2p^4$;

$Al^{3+}(Z = 13)$: $1s^2 2s^2 2p^6$;

$Cl^-(Z = 17)$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$;

K(Z = 19) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$;

Fe(Z = 26) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Hg(Z = 80) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$.

2.5. 1) Ba.

2) Vì lớp K đã bão hòa với 2 electron, nguyên tử gồm 5 electron, vậy $Z = 5$: $1s^2 2s^2 2p^1$.

3) X = Bo B.

2.6. 1) Ca(Z = 20) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

2) $[Ar]4s^2$.

2.7. 1) Sáu.

2) Vì các mức n = 1 và n = 2 đã bão hòa với 2 và 8 electron, nguyên tử gồm 16 electron, vậy $Z = 16$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

3) Y = lưu huỳnh S.

2.8. 1) S^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$;

Ca : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$;

Be : $1s^2 2s^2$; Na^+ : $1s^2 2s^2 2p^6$;

Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$.

2) $|\overline{S}|^{2-}$; |Ca; |Be; $|\overline{Na}|^{\oplus}$; $Cu^{\bullet}$

2.9. 1) V. 2) F. 3) F. 4) V. 5) F. 6) F. 7) V. 8) F. 9) V. 10) F. 11) F. 12) F. 13) F. 14) F.

2.10. 1) Cr(Z = 24) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$.

2) Vì những năng lượng của những AO 4s và 3d là rất gần nhau, phải áp dụng quy tắc Hund để tìm trạng thái cơ bản của nguyên tử Cr ; 6 electron ở 6 AO thực tế bị suy biến, mỗi electron chiếm một AO, spin song song.

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$$

2.11. 1) H : 1 ; He : 0 ; Li : 1 ; Be : 0 ; B : 1 ; C : 2 ; N : 3 ; O : 2 ; F : 1 ; Ne : 0.

2) He ; Be ; Ne.

3) H ; Li ; B ; C ; N ; O ; F

4) Những nguyên tử có Z chẵn : C : 2 ; O : 2

2.12. $D_r(r) = R^2(r).r^2$

$$= \left(\frac{A}{a_0^{n-1}}\right)^2 .r^{2n}.exp\left(\frac{-2Z^*.r}{n.a_0}\right),$$

$$\frac{dD_r(r)}{dr} = \left(\frac{A}{a_0^{n-1}}\right)^2 .exp\left(\frac{-2Z^*.r}{n.a_0}\right).$$

$$.r^{2n-1}.\left(2n - \frac{-2Z^*}{n}.\frac{r}{a_0}\right)$$

$$\rho = \frac{n^2}{Z^*}.a_0$$

2.13. 1) S : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

2) $\sigma_{1s} = 0{,}30$; $\sigma_{2s} = \sigma_{2p}$

$= (2.0{,}85) + (7.0{,}35) = 4{,}15$;

$\sigma_{3s} = \sigma_{3p} = (2.1) + (8.0{,}85) + (5.0{,}35)$

$= 10{,}55$

$Z^*_{1s} = 16 - 0{,}30 = 15{,}7$;

$Z^*_{2s} = Z^*_{2p} = 16 - 4{,}15 = 11{,}85$;

$Z^*_{3s} = Z^*_{3p} = 16 - 10{,}55 = 5{,}45$.

2.14. 1) B : $1s^2 2s^2 2p^1$

2) $\sigma_{1s} = 0{,}30$; $\sigma_{2s} = \sigma_{2p}$

$= (2.0{,}85) + (2.0{,}35) = 2{,}4$.

$Z^*_{1s} = 5 - 0{,}30 = 4{,}7$;

$Z^*_{2s} = Z^*_{2p} = 5 - 2{,}4 = 2{,}6$.

$\rho_{1s} = 11{,}2pm$; $\rho_{2s} = \rho_{2p} = 81{,}4pm$

2.15. 1) Ba (Z = 56);

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$

2) $[Xe]6s^2$

3) $\sigma_{6s} = (46.1) + (8.0{,}85) + 0{,}35 = 53{,}15$

$Z^*_{6s} = 56 - 53{,}15 = 2{,}85$

4) Để tính năng lượng orbital ε, phải thay n bằng n^* ; với $n = 6$; $n^* = 4{,}2$.

Từ đó : $\varepsilon_{6s} = -13{,}6\left(\frac{2{,}85}{4{,}2}\right)^2 = -6{,}26eV$

Ba và Ba^{2+} chỉ khác nhau về số eletron hóa trị

$E_i = E(Ba^{2+}) - E(Ba)$

$= 0.\varepsilon_{6s}' - 2.\varepsilon_{6s} = 12{,}52eV$

2.16. 1) Na ($Z = 11$); $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$;

Mg ($Z = 12$); $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

2) Na : [Ne]$3s^1$; Mg($Z = 12$); [Ne]$3s^2$.

3) Na : $\sigma_{3s} = 2 + (8.0,85) = 8,8$;

$Z^*_{3s} = 11 - 8,8 = 2,2$

Mg : $\sigma_{3s} = 2 + (8.0,85) + 0,35 = 9,15$;

$Z^*_{3s} = 12 - 8,8 = 2,85$

4) Với $n = 2$ và 3, $n^* = n$

• $Na : \varepsilon_{3s} = -13,6.\left(\frac{2,2}{3}\right)^2 = -7,3eV$;

Ion hóa thứ nhất : $E_{i1} = E(Na^+) - E(Na)$;

$0.\varepsilon_{3s}(Na^+) - \varepsilon_s(Na) = 7,3eV$.

Ion hóa thứ hai :

- Trong Na^+ :

$\sigma_{2s} = \sigma_{2p} = (2.0,85) + (7.0,35) = 4,15$;

$Z^*_{2s} = Z^*_{2p} = 6,85$.

$\varepsilon_{2p} = -13,6.\left(\frac{6,85}{2}\right)^2 = -159,5eV$.

-Trong Na^{2+} :

$\sigma_{2s} = \sigma_{2p} = (2.0,85) + (6.0,35) = 3,80$;

$Z^*_{2s} = Z^*_{2p} = 7,2$

$\varepsilon_{2s} = \varepsilon_{2p} = -13,6.\left(\frac{7,2}{2}\right)^2 = -176,2eV$.

$Na^+ \to Na^{2+} + e^-$

$E_{i2} = 7.\varepsilon_{2p}(Na^{2+}) - 8.\varepsilon_{2p}(Na^+) = 42,6eV$.

• $Mg : \varepsilon_{3s} = -13,6.\left(\frac{2,85}{3}\right)^2 = -12,3eV$.

Ion hóa thứ nhất : $E_{i1} = E(Mg^+) - E(Mg)$

$= 1.\varepsilon_{3s}(Mg^+) - 2.\varepsilon_{3s}(Mg)$

Trong $Mg^+ : \sigma_{3s} = 2 + (8.0,85) = 8,8$;

$Z^*_{3s} = 3,2$.

$\varepsilon_{3s} = -13,6.\left(\frac{3,2}{3}\right)^2 = -15,5eV$;

từ đó :

$E_{i1} = 1.\varepsilon_{3s}(Mg^+) - 2.\varepsilon_{3s}(Mg) = 9,1eV$.

Ion hóa thứ hai :

$E_{i2} = E(Mg^{2+}) - E(Mg^+) =$;

$= 0 - 1.\varepsilon_{3s}(Mg^+) = 15,5eV$

$\varepsilon_{3s}(Mg^{2+}) - 2.\varepsilon_{3s}(Mg) = 24,6eV$.

• Với $Na, E_{i2} \approx 6E_{i1}$ còn với Mg, $E_{i2} \approx 1,5E_{i1}$

2.17. 1) $V(Z = 23)$;

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$.

2) Hai cấu hình chỉ khác nhau về sự phân bố electron trong các AO 3d và 4s

* $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$.

$\sigma_{4s} = 10 + (11.0,85) + 0,35 = 19,7$;

$Z^*_{4s} = 3,30$;

$\varepsilon_{4s} = -13,6\left(\frac{3,30}{3,7}\right)^2 = -10,82eV$.

$\sigma_{3d} = 18 + 2.0,35 = 18,70$; $Z^*_{3d} = 4,3$;

$\varepsilon_{3d} = -13,6\left(\frac{4,30}{3}\right)^2 = -27,94eV$.

Năng lượng orbital của electron 3d và 4s là :

$E = 2.E_{4s} + 3.E_{3d} = -105,5eV$

• $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$

$\sigma_{3d} = 18 + 4.0,35 = 19,4$; $Z^*_{3d} = 3,6$;

$\varepsilon_{3d} = -13,6\left(\frac{3,6}{3}\right)^2 = -19,58eV$.

Năng lượng orbital của electron 3d và 4s là :

$E' = 5.\varepsilon_{3d} = -97,9eV$

• Những phép tính năng lượng orbital xác nhận những tiên đoán của quy tắc Klechkowski.

3) $3d^3 4s^2$ ứng với 3 electron độc thân còn $3d^5 4s^0$ ứng với 5 electron độc thân : hai cấu hình đều thuận từ nhưng đo mômen từ cho phép phân biệt chúng.

2.18. 1) Co($Z = 27$); $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$

2) Co^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^0$

hoặc : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

• $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

$\sigma_{4s} = 10 + (13.0,85) + 0,35 = 21,4$;

$Z^*_{4s} = 5,6$;

$\varepsilon_{4s} = -13,6\left(\frac{5,6}{3,7}\right)^2 = -31,15eV$.

$\sigma_{3d} = 18 + 4.0,35 = 19,4$; $Z^*_{3d} = 7,6$;

$\varepsilon_{3d} = -13,6\left(\frac{7,60}{3}\right)^2 = -87,28eV$.

Năng lượng orbital E của các electron 3d và 4s là :

$E = 2.\varepsilon_{4s} + 5.\varepsilon_{3d} = -498,7eV$

• $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^0$

$\sigma_{3d} = 18 + 6.0,35 = 20,1$; $Z^*_{3d} = 6,9$;

$\varepsilon_{3d} = -13,6\left(\frac{6,9}{3}\right)^2 = -71,94eV$.

Năng lượng orbital của các electron 3d và 4s lúc đó là :

$E' = 7.\varepsilon_{3d} = -503,6eV$

Những phép tính năng lượng orbital xác nhận rằng ion Co^{2+} có cấu hình $3d^7 4s^0$.

3) • Trong Co : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$

$\sigma_{4s} = 10 + (15.0,85) + 0,35 = 23,1$;

$Z^*_{4s} = 3,9$;

$\varepsilon_{4s} = -13,6\left(\frac{3,9}{3,7}\right)^2 = -15,11eV$.

$\sigma_{3d} = 18 + 6.0,35 = 20,1$; $Z^*_{3d} = 6,9$;

$\varepsilon_{3d} = -13,6\left(\frac{6,9}{3}\right)^2 = -71,94eV$.

Năng lượng orbital E" của các electron 3d và 4s là :

$E'' = 7.\varepsilon_{3d} + 2.\varepsilon_{4s} = -533,8eV$

• $Co \to Co^{2+} + 2e^-$; $E_i = E' - E'' = 30,2eV$.

4) Co^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

$\sigma_{3d} = 18 + 5.0,35 = 19,75$; $Z^*_{3d} = 7,25$;

$\varepsilon_{3d} = -13,6\left(\frac{7,25}{3}\right)^2 = -79,43eV$.

Ion hóa thứ ba : $E_{i3} = \varepsilon(Co^{3+}) - \varepsilon(Co^{2+})$

$= 6\varepsilon_{3d}(Co^{3+}) - 7\varepsilon_{3d}(Co^{2+}) = 27,0eV$

3.1.1. Cancogen : cột 16 $(ns^2np^4) \to {}_8O$, ${}_{16}S$

b) Halogen : cột 17 $(ns^2np^5) \to {}_{35}Br$;

2) khối s ←→ khối d ←→ khối p ←→

$n = 1$													Be^{2+} C^{4+}
$n = 2$		Be C^{2+}							C		O	F	F^- Na^+ P^{5+}
$n = 3$	Na	Mg P^{3+}							S^{4+} Cl^{5+}	P	S Cl^+	Cl	Cl^- Ti^{4+}
$n = 4$			Ti^{2+} Cr^{4+}	Ti	V	Fe^{3+}	Cr	Fe^{2+}					
cấu hình	s^1	s^2	d^2s^0	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^0	d^5s^1	d^6s^2	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6

3) a) ${}_{17}Cl$; b) ${}_{23}V$; c) ${}_{37}Rb$; d) ${}_{54}Xe$

(Xem H.5)

3.2. 1) Những nguyên tố cột 2 $\Longrightarrow$ ion M^{2+} đẳng electron với khí quý.

2) Ion hóa ưu tiên của electron 4s (mức năng lượng hầu như không đổi)

3) Với $\Delta E = \dfrac{h.c}{\lambda}$, quang năng ở trong khoảng 3,11 và 1,77eV $\Rightarrow$ không thể ion hóa $(E_i > 4eV)$

4) $\Delta H = \sum_{j=1}^{3} E_{ij} = 86,19eV = 1,38.10^{-17} J$

5) a) C (cùng chu kỳ); b) N (cùng cột) ; c) F (trạng thái $2p^5$ thay vì $3s^1$) ; d) Al^+ (năng lượng ion hóa thứ hai). e) K^+ (đẳng electron của Ar) ; f) N (trạng thái $2p^3$ bền hơn $2p^4$).

3.3. 1) Ái lực tăng khi đi từ cột 16 tới cột 17.

2) $Be = [H_2]2s^2; Mg = [Ne]3s^2;$

$Zn = [Ar]3d^{10}4s^2$

$\Rightarrow$ Cố định 1 electron trong lớp np rỗng

$\Rightarrow \Delta H \geq 0$.

3) Cột **13** $= np^1$; cột **17** $= np^5$.

$\Rightarrow$ Cố định 1 electron $\Rightarrow$ Cấu trúc khí quý.

4) a) F (cùng chu kỳ); b) Cl;

c) F (Trạng thái $2p^5$ thay vì $3s^1$); d) 0 (Năng lượng gắn kết dương thứ hai); e) Na (lớp đầy với Ne); f) Na (phân lớp 2s đầy với Mg)

3.4. 1) a) R_i tăng theo:

$Li^+ < Na^+ < K^+ < Cl^- < Br^- < I^-$

b) E_{i1} tăng theo : $Na < O < F < Ne < Na^+$.

c) χ_M tăng theo :

$Ra < Ca < Mn < Si < S < Cl < F$.

2) Bán kính giảm theo chiều phải của chu kỳ hoặc khi điện tích tăng.

a) Al ; b) Cl^- ; c) O^{2-} ; d) F^- ; e) Na^+ ; f) Cr^{3+}.

3) E_i càng lớn nếu electron càng gần nhân. Do đó ρ_M tăng theo thứ tự :

$Ne < F < S < Ti < Al < Li$.

3.5. 1) a) Cột 1 (Li, K, Cs) ; cột **13** (Al) ; cột **16** (O, S) ; cột **17** (Cl, I).

b) R_i tăng theo :

$\underline{P}^{5+} < P^{3+} < \underline{Al}^{3+} < Al^+ < \underline{Na}^+ <$

$< \underline{F}^- < \underline{N}^{3-} < S^{2-} < P^{3-}$

gạch dưới : đẳng electron của Ne (hiệu ứng điện tích) P^{3+} và Al^+ lớn hơn P^{5+} và Al^{3+}. P^{3+} nhỏ hơn Al^{3+} và Al^+ nhỏ hơn Na^+ (giảm R_i theo chiều phải) S^{2-} và P^{3-} lớn hơn vì sự đẳng electron của Ar.

c) Độ âm điện tăng theo :

$Ra < Mg < Mo < Zn < Sn < As < S < F$

2) a) Trong mỗi chu kỳ : $N = 8$ nguyên tố (với $n = 2$), $N = 18$ (với $n = 4$), $N = 32$ (với $n = 6$).

b) Trong mỗi chu kỳ: $N' = 0$ nguyên tố chuyển tiếp (với $n = 2$), $N = 10$ (với $n = 4$), $N = 24$ (với $n = 6$).

c) ${}_{85}At$. d) ${}_{32}Ge$; khối p, cột **14**.

3.6. 1) Xem *H.5*

2) xem bài giảng **§3.1.4.**

3) Xem H8 và bài giảng **§3.1.1.1.**

3.7. 1) Các electron 4*s* bị ion hóa trước hết.

$M([Ar]3d^y4s^2) \rightarrow M^{2+}([Ar]3d^y) + 2e^-$.

Ngoại lệ :

$Cr([Ar]3d^5 4s^1)$ và $Cu([Ar]3d^{10}4s^1)$

cho : $M \rightarrow M^+ + e^-$

2) Số ôxi hóa dẫn tới loại chất bền được gạch dưới (xem bảng ở dưới).

3) Theo quy tắc Klechkowski, cấu hình electron của các lanthanid : $[Xe]4f^z6s^2$.

Khi đó sự ion hóa cho các ion:

$M^{n+}([Xe]4f^z)$: $Eu^{2+}(4f^7)$; $Yb^{2+}(4f^{14})$

với những nguyên tố khác : truyền điện tích :

$M \rightarrow M^*([Xe]4f^{z-1}5d^16s^2)$

$\rightarrow 3e^- + M^{3+}([Xe]4f^{z-1})$.

và có thể là :

$M \rightarrow M^{**}([Xe]4f^{z-2}5d^26s^2)$

$\rightarrow 4e^- + M^{4+}([Xe]4f^{z-2})$:

$Ce^{4+}(4f^0); Tb^{4+}(4f^7)$. (Phân lớp trống hay nửa đầy.)

nguyên tố	trạng thái cơ bản	trạng thái ôxi hóa					
		+I	+II	+III	+IV	+V	+VI
Ti	$3d^24s^2$		d^2	d^1	d^0		
Cr	$3d^54s^1$	d^5	d^4	d^3	d^2	d^1	d^0
Fe	$3d^64s^2$		d^6	d^5	d^4	d^3	d^2
Ni	$3d^84s^2$		d^8	d^7	d^6	d^5	d^4
Zn	$3d^{10}4s^2$		d^{10}	d^9	d^8	d^7	d^6

nguyên tố	trạng thái cơ bản	trạng thái ôxi hóa					
		+VII	+VIII	+IX	+X	+XI	+XII
Ti	$3d^24s^2$						
Cr	$3d^54s^1$						
Fe	$3d^64s^2$	d^1	d^0				
Ni	$3d^84s^2$	d^3	d^2	d^1	d^0		
Zn	$3d^{10}4s^2$	d^5	d^4	d^3	d^2	d^1	d^0

3.8.1) Xem bài giảng §4.2.2 $[\ ]ns^1 \Rightarrow$ độ âm điện lớn $\Rightarrow$ tính khử mạnh, tăng theo Z.

2) Xem bài giảng §4.3.2 $[GN]ns^2np^5 \Rightarrow$ độ âm điện lớn $\Rightarrow$ tính ôxi hóa càng mạnh khi Z càng nhỏ.

3) H trong cột **1** do có cấu hình $1s^1$, nhưng sự tạo thành ion tự do H^+ là không thể có.

H trong cột **17** do xu hướng tạo ion H^-, giống như ion halogenua X^-, có cấu trúc của khí quý.

4) Xem bài giảng §4.2 và §4.3. : khối $s \Rightarrow$ kim loại chỉ có một độ ôxi hóa dương; khối p $\Rightarrow$ kim loại (độ ôxi hóa dương : cột **13**) và phi kim (với những độ ôxi hóa dương, trừ F, và âm; ví dụ : cột **17**).

5) Xem bài giảng §4.4. Phải tồn tại một phân lớp (*n* - 1)*d* không hoàn toàn đầy. Tình huống có thể với cột **11** (ví dụ : $Cu^{2+} : 3d^9$) nhưng không thể với cột **12** (ví dụ : $Cd^{2+} : 4d^{10}$).

6) N và P trong cột **15** : Nhiều hợp chất tương tự, ngoài ra P có khả năng cho những hợp chất như PCl_5 (ion P^{5+} thực tế không tồn tại; tạo thành phân tử là do những orbital 3*d* tham gia (*xem ch.*4).

3.9. • E_{ij} tăng theo $j \Rightarrow$ mỗi cặp giá trị lân cận ứng với một giá trị đã cho của *j*.

• E_i tăng dọc theo một chu kỳ $(E_{ij}[Na] < E_{ij}[Mg])$. Một ngoại lệ với E_{i2}, ứng với sự bứt một electron 2*p* với Na^+, 3*s* với Mg^+. Do đó có bảng sau :

nguyên tố	E_{i1}	E_{i2}	E_{i3}	E_{i4}
Na $1s^22s^22p^63s^1$	5,1 $1s^22s^22p^6$	47,3 $1s^22s^22p^5$	71,6 $1s^22s^22p^4$	98,9 $1s^22s^22p^3$
Mg $1s^22s^22p^63s^2$	7,6 $1s^22s^22p^63s^1$	15,0 $1s^22s^22p^6$	80,2 $1s^22s^22p^5$	109,3 $1s^22s^22p^4$

3.10. 1) C:$[He]2s^22p^2$. **2)** • $M^{(j-1)+} \rightarrow M^{j+} + e^-\ E_{ij}$

• $C^+([He]2s^22p^1)$; $C^{2+}([He]2s^2)$; $C^{3+}([He]2s^1)$; $C^{4+}([He])$; $C^{5+}1s^1$; $C^{6+}1s^0$.

3) Khi *j* tăng, hiệu ứng chắn của các electron còn lại giảm $\Rightarrow Z^*$ tăng $\Rightarrow E_{ij}$ tăng.

4) Sự tăng khi đi từ E_{i2} tới E_{i3} là do bứt một electron của phân lớp $2s^2$. Sự tăng giữa E_{i4} và E_{i5} là do tấn công lớp $1s^2$.

3.11. 1) • Với Na : $1s^22s^22p^63s^1$:

$$E_1 = -13,6\sum_{i=1}^{11}\frac{Z_i^{*2}}{n_i^{*2}} = -4397,8eV.$$

• Với $Na^+\ 1s^2 2s^2 2p^6$; $E_2 = -4390,5$eV.

• Với $Na^{2+}\ 1s^2 2s^2 2p^5$; $E_3 = -4347,9$eV.

2) $E_{i1} = E_2 - E_1 = 7,3$eV, so sánh với giá trị ở bảng: $E_{i1} = 5,1$eV.

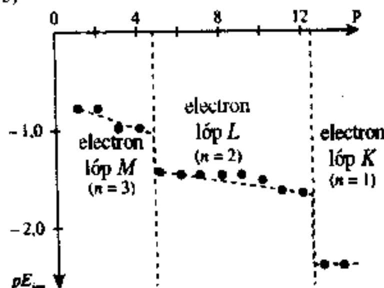
$E_{i2} = E_3 - E_2 = 42,6$eV, so sánh với giá trị ở bảng: $E_{i2} = 47,3$eV.

3.12.1) $E_{ij} =$ năng lượng cần để bứt electron thứ j.

Số electron bị bứt ra	1	2	3	4	5	6	7
E_{ij}(eV)	8,18	16,4	33,6	45,2	167	205	247
$E_{im} = E_{ij}/p$ (eV)	8,18	8,19	11,2	11,3	33,4	34,2	35,3
pE_{im}	- 0,91	-0,91	-1,05	-1,05	-1,52	-1,53	-1,55

Số electron bị bứt ra	8	9	10	11	12	13	14
E_{ij}(eV)	304	352	402	477	524	2 440	2 680
$E_{im} = E_{ij}/P$ (eV)	38,0	39,0	40,2	43,4	43,7	138	191
pE_{im}	- 1,58	- 1,59	-1,60	-1,64	-1,64	-2,27	-2,28

3)



4) • Nhiều gián đoạn trên đường cong $pE_{im} = f(p)$ thể hiện sự biến thiên khoảng cách trung bình electron-nhân.

• $E \equiv {}_{14}Si: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

5) $E^{4+} = Si^{4+}$ đẳng electron của Ne

3.13. 1) $\chi_X = \chi_X + 0,102\sqrt{D_{HX} - \sqrt{D_{HH}.D_{XX}}}$

$\chi_F = 3,99$; $\chi_{Cl} = 3,25$; $\chi_{Br} = 3,09$; $\chi_I = 2,86$.

2)

X-X	Cl-F	Br-F	I-F	Br-Cl	I-Cl	I-Br
$\Delta\chi_1$	0,74	0,90	1,13	0,16	0,39	0,27
$\Delta\chi_2$	0,75	0,88	1,10	0,12	0,45	0,29

với $\Delta\chi_1 = \chi_{X'} - \chi_X$

$\Delta\chi_2 = 0,102\sqrt{D_{XX'} - \sqrt{D_{XX}.D_{X'X'}}}$

3) Phù hợp tốt giữa hai phép tính; vấn đề là xác định độ âm điện quy chiếu.

3.14. 1) 2) và 3) a) $Z^* = Z - \sigma$; $E = Z^*.d^{-z}$

Z	3	4	5	6	7	8	9
Z^*	1,30	1,95	2,60	3,25	3,90	4,55	5,20
$Z^*.d^{-2} \times 10^{-4}$	0,72	1,25		5,48	6,93		10,32

Z	11	12	13	14	15	16	17
Z^*	2,20	2,85	3,50	4,15	4,80	5,45	6,10
$Z^*.d^{-2} \times 10^{-4}$	0,93	1,36	2,07	2,98		5,24	7,53

b) Thu được phương trình của đường thẳng do hồi quy tuyến tính, bằng cách loại những giá trị ứng với kim loại kiềm (bán kính cộng hóa trị không được xác định rõ) và nguyên tố Be (có độ âm điện lớn một cách khác thường đối với cột 2), những giá trị có vẻ lệch lạc:

$$\chi_p = 0,995 + 2,91.10^3\frac{Z^*}{d^2}$$

4) Nhờ biểu thức tìm được cho χ_P, bảng ban đầu có thể được bổ sung:

Nguyên tố	χ_M	Z^*	$d_{tính}$	$d_{thực}$
B	2,04	2,60	85	90
O	3,44	4,55	73	73
P	2,19	4,80	108	110

3.15. 1) a) $(2l + 1)$ orbitales $\Rightarrow$ 9 orbital $ng \Rightarrow$ 18 electron ng ($n \geq 5$).

b) Điền phân lớp $5g$ ở giữa các phân lớp $8s$ và $6f$.

c) Cấu hình của nguyên tố thứ nhất của khối g:

$$[Rn]7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6 8s^2 5g^1 \Rightarrow Z = 121.$$

2) a)

nguyên tố	H	He	Li	Be	B	C
Z	1	2	3	4	5	6
cấu hình	$1s^1$	$1s^2$	$1s^3$	$[Li]2s^1$	$[Li]2s^2$	$[Li]2s^3$

nguyên tố	N	O	F	Ne	Na	Mg
Z	7	8	9	10	11	12
cấu hình	$[Li]2s^3\ 2p^1$	$[Li]2s^3\ 2p^2$	$[Li]2s^3\ 2p^3$	$[Li]2s^3\ 2p^4$	$[Li]2s^3\ 2p^5$	$[Li]2s^3\ 2p^6$

b) 3 với khối s, 15 với khối d, 9 với khối p.

c) $[\ ]ns^3(n-1)d^{15}np^9$.

d) Nguyên tố thứ nhất của chu kỳ thứ ba $\Rightarrow {}_{16}S$.

• Nguyên tố chuyển tiếp thứ nhất $\Rightarrow {}_{31}Ga$.

• Nguyên tố lantanit thứ nhất $\Rightarrow {}_{85}At$.

4.1. 1) CaO: $\Delta\chi = 2,44$; phải

2) CO_2: $\Delta\chi = 0,89$; không

3) WO_3: $\Delta\chi = 2,04$; phải

4) NaCl: $\Delta\chi = 2,23$; phải

5) OF_2: $\Delta\chi = 0,54$; không

6) $AlCl_3$: $\Delta\chi = 1,55$; không

7) Be_3N_2: $\Delta\chi = 1,47$; không

8) GaP: $\Delta\chi = 0,38$; không

9) B_4C_3: $\Delta\chi = 0,51$; không

4.2. 1) CsF $|Cs|^{\oplus}$ $|F|^{\ominus}$ 2) Li_2O $|Li|^{\oplus}$ $|O|^{2\ominus}$
3) $BaCl_2$ $|Ba|^{2\oplus}$ $|Cl|^{\ominus}$ 4) Y_2S_3 $|Y|^{3\oplus}$ $|S|^{2\ominus}$
5) Mg_3N_2 $|Mg|^{2\oplus}$ $|N|^{3\ominus}$ 6) Al_4C_3 $|Al|^{3\oplus}$ $|C|^{4\ominus}$

4.3. 1) Br – B(–Br) – Br không (bo thiếu) 2) H–O–O–H phải 3) CCl_4: Cl–C(Cl)(Cl)–Cl phải

4) I–Cl phải 5) H–N(H)–O–H phải 6) Cl–I(Cl)–Cl không (iot dư)

7) Al ≡ N không (nhôm thiếu) 8) O = Xe(=O) = O không (xenon dư) 9) O = C(Cl)–Cl phải

4.4. 1) H–P(H)(H)$^{\oplus}$–H 2) Br–O$^{\ominus}$ 3) H–B(H)(H)$^{\ominus}$–H

4) $^{\ominus}$C≡N 5) $^{\ominus}$O–O$^{\ominus}$ 6) H_2N–N(H)(H)$^{\oplus}$–H

4.5.1) C_4H_8; $N_1 = 1 \Rightarrow$ một liên kết C=C hoặc một vòng.

a) $CH_3-CH_2-CH=CH_2$: buten–1

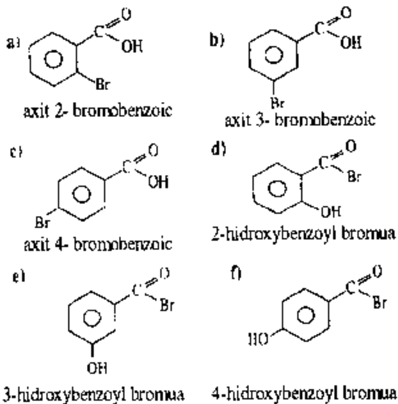
b) $CH_3-CH=CH-CH_3$: buten – 2

c) $CH_3-C(CH_3)=CH_2$: metylpropen

d) H_2C-CH_2 / H_2C-CH_2 (vòng): xiclobutan

e) $(H_2C)_2CH-CH_3$ (vòng ba cạnh): metylxiclopropan

2) $BrC_7H_5O_2$: $N_1 = 5 \Rightarrow 1$ độ không no khác với vòng benzen, chỉ có thể là một liên kết đôi C=O.



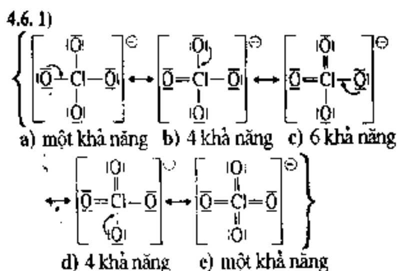
axit 2- bromobenzoic; axit 3- bromobenzoic

axit 4- bromobenzoic; 2-hidroxybenzoyl bromua

3-hidroxybenzoyl bromua; 4-hidroxybenzoyl bromua

3) $C_{16}Cl_2H_{35}NOS : N_1 = -1$ không thể $\Longrightarrow$ hợp chất không tồn tại

4.6. 1)

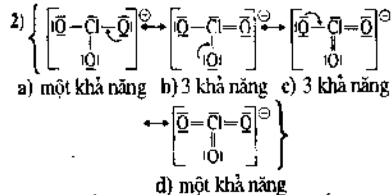


a) một khả năng b) 4 khả năng c) 6 khả năng

d) 4 khả năng e) một khả năng

Những biểu diễn Lewis có khả năng nhất : d)

2)

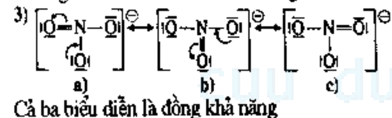


a) một khả năng b) 3 khả năng c) 3 khả năng

d) một khả năng

Những biểu diễn Lewis có khả năng nhất : c)

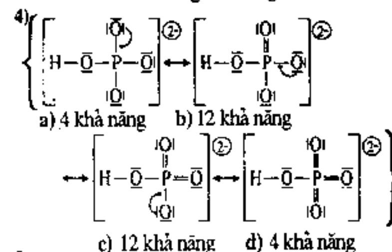
3)



a) b) c)

Cả ba biểu diễn là đồng khả năng

4)



a) 4 khả năng b) 12 khả năng

c) 12 khả năng d) 4 khả năng

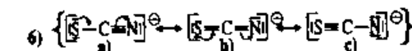
Những biểu diễn Lewis có khả năng nhất : b).

5)

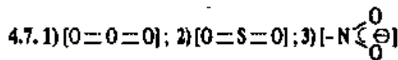


Cả ba biểu diễn là đồng khả năng.

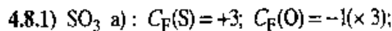
6)



Biểu diễn Lewis a) và b) có thể được xem xét, b) có vẻ có khả năng nhất (điện tích âm trên N thay vì S).



4.7. 1) [O = O = O]; 2) [O = S = O]; 3) [- N(O)(O)]

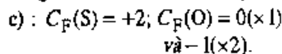


4.8. 1) SO_3 a) : $C_F(S) = +3;\ C_F(O) = -1(\times 3);$

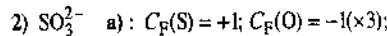


b) : $C_F(S) = 0;\ C_F(O) = 0(\times 3);$

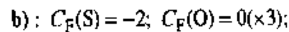
công thức Lewis có khả năng.



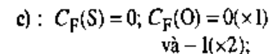
c) : $C_F(S) = +2;\ C_F(O) = 0(\times 1)$ và $-1(\times 2)$.



2) SO_3^{2-} a) : $C_F(S) = +1;\ C_F(O) = -1(\times 3);$



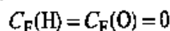
b) : $C_F(S) = -2;\ C_F(O) = 0(\times 3);$



c) : $C_F(S) = 0;\ C_F(O) = 0(\times 1)$ và $-1(\times 2);$

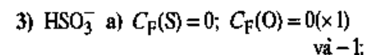
công thức Lewis có khả năng.

Trong 3 ví dụ sau:



$$C_F(H) = C_F(O) = 0$$

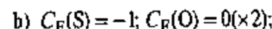
đối với liên kết $-O-H$.



3) HSO_3^- a) $C_F(S) = 0;\ C_F(O) = 0(\times 1)$ và $-1;$

công thức Lewis có khả năng;

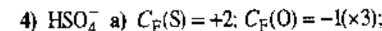
(điện tích ⊖ trên O);



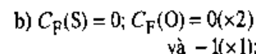
b) $C_F(S) = -1;\ C_F(O) = 0(\times 2);$



c) $C_F(S) = +1;\ C_F(O) = -1(\times 2);$



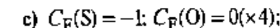
4) HSO_4^- a) $C_F(S) = +2;\ C_F(O) = -1(\times 3);$



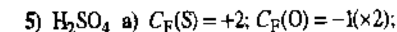
b) $C_F(S) = 0;\ C_F(O) = 0(\times 2)$ và $-1(\times 1);$

công thức Lewis có khả năng;

(điện tích ⊖ trên O);



c) $C_F(S) = -1;\ C_F(O) = 0(\times 4);$



5) H_2SO_4 a) $C_F(S) = +2;\ C_F(O) = -1(\times 2);$



b) $C_F(S) = +1;\ C_F(O) = 0$ và $(-1);$



c) $C_F(S) = 0;\ C_F(O) = 0(\times 4);$

công thức Lewis có khả năng



4.9. 1) [F-S-F]; 2) O=C=O; 3) S=S=O



$\Sigma|C_F| = 0$ $\Sigma|C_F| = 0$

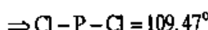
điện tích ⊖ trên O

4.10. Có thể có 6 biểu diễn Lewis (O và N luân phiên ở vị trí trung tâm và liên kết với láng giềng bởi 2 liên kết đôi hoặc 1 liên kết đơn và 1 liên kết ba).

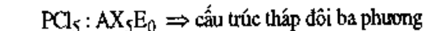
Công thức Lewis có khả năng : $|N \equiv N^{\oplus} - \overline{O}|^{\ominus}$



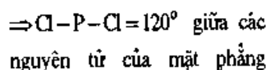
4.11. $PCl_4^+ : AX_4E_0 \Rightarrow$ Cấu trúc tứ diện



$$\Rightarrow Cl-P-Cl = 109,47^\circ$$

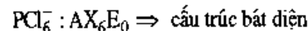


$PCl_5 : AX_5E_0 \Rightarrow$ cấu trúc tháp đôi ba phương

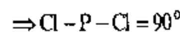


$\Rightarrow Cl-P-Cl = 120^\circ$ giữa các nguyên tử của mặt phẳng

$Cl-P-Cl = 90^\circ$ giữa clo ở trục và clo ở xích đạo.



$PCl_6^- : AX_6E_0 \Rightarrow$ cấu trúc bát diện



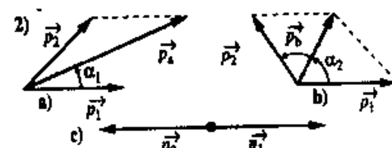
$$\Rightarrow Cl-P-Cl = 90^\circ$$

4.12.

V.S.E.P.R.	dạng phân tử	loại không cực	loại có cực
AX_2E_0	thẳng	BeF_2; CS_2; MgF_2; NO_2^+; $HgCl_2$	COS; NON
AX_3E_0	tam giác	BCl_3; CO_3^{2-}; GaI_3; NO_3^-	CF_2O; $COCl_2$
AX_2E_1	gấp khúc		NFO; NOBr; NO_2^-; O_3
AX_4E_0	tứ diện	BeF_4^{2-}; ClO_4^-; GeH_4; IO_4^-; PBr_4^+; PO_4^{3-}; XeO_4	CCl_3H; $[SO_3S]^{2-}$
AX_3E_1	tháp		ClO_3^-; NF_3; PCl_3; $SOCl_2$; SO_3^{2-}; SeO_3^{2-}; XeO_3
AX_2E_2	gấp khúc		ClO_2^-; I_3^+; NH_2^-; $O(CH_3)_2$; SCl_2
AX_5E_0	tháp đôi	PF_3Cl_2; PF_5	
AX_4E_1	tứ diện		$IF_2O_2^-$; SCl_4; XeF_2O_2
AX_3E_2	dạng T	BrF_3; ICl_3	
AX_2E_3	thẳng	Cl_3^-; ICl_2^-; I_3^-; XeF_2	$[IClBr]^-$
AX_6E_0	bát diện	PF_6^-	SF_5Cl
AX_5E_1	tháp		IF_5
AX_4E_2	vuông	ICl_4^-; XeF_4	

4.13. 1) Theo tính đối xứng c) không phân cực, a) và b) phân cực

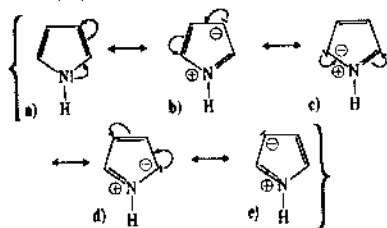
2)

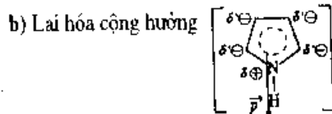


a) $\|\vec{p}_a\| = 2p_1 \cos\alpha_1 = p\sqrt{3};$

b) $\|\vec{p}_b\| = 2p_1 \cos\alpha_2 = p;$ c) $\|\vec{p}_c\| = 0.$

4.14. 1) a)





b) Lai hóa cộng hưởng

2) Phân tử phân cực mạnh, momen lưỡng cực hướng theo trục N-H từ tâm của vòng về N.

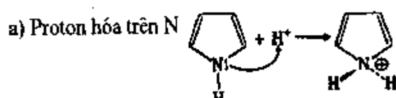
3) Trong tetrahidropyrol, liên kết C-N phân cực từ N về C ($\chi_N > \chi_C$).



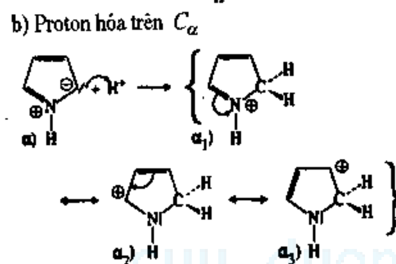
Như vậy momen lưỡng cực $\vec{p'}$ sẽ định hướng từ N về vòng : $\|\vec{p'}\| \ll \|\vec{p}\|$

4) Sự proton hóa pyrol có thể thực hiện, hoặc ở trên N (công thức Lewis a)), hoặc trên C_α của N (công thức Lewis c) hoặc d)), hoặc trên C_β (công thức Lewis b) hoặc e))

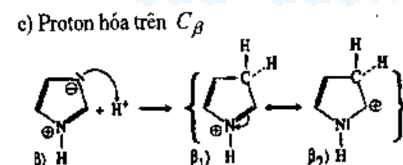
a) Proton hóa trên N



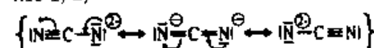
b) Proton hóa trên C_α



c) Proton hóa trên C_β

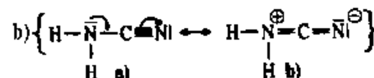


4.15 1) a)



Công thức V.S.E.P.R. : AX_2E_0 ion thẳng hàng :

b)



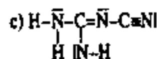
Công thức Lewis có khả năng nhất a)

• với C : công thức V.S.E.P.R. AX_2E_0

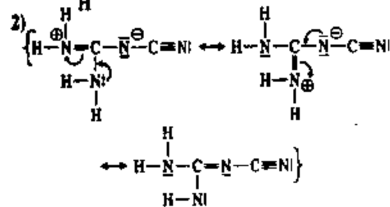
• với N : công thức V.S.E.P.R. AX_3E_1

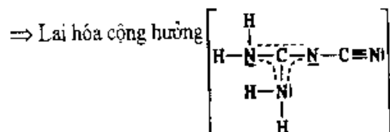
Mọi nguyên tử (trừ một H) Đều trong cùng một mặt phẳng.

c)

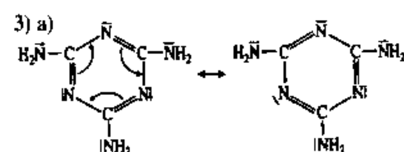


2)



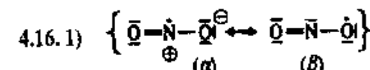


⇒ Lai hóa cộng hưởng



Cacbon liên kết với 3 nguyên tử N tạo thành hình ba góc $\widehat{N-C-N} \approx 120^o$.

3) a)



b) • Những C của vòng thuộc kiểu AX_3E_0 $\Rightarrow \widehat{N-C-N} \approx 120^o$.

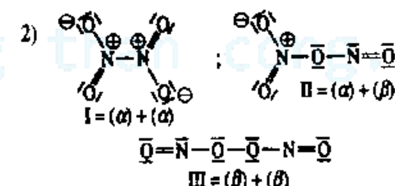
• Những N của vòng thuộc kiểu AX_2E_1 $\Rightarrow \widehat{C-N-C} \leq 120^o$

• Những N của nhóm $-NH_2$ thuộc kiểu AX_3E_1.

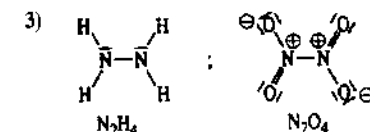
c) $6e^-$ liên kết bởi cộng hưởng π trong vòng ⇒ hợp chất thơm.

4.16. 1) $\{\overline{O}=\dot{N}^{\oplus}-\overline{O}|^{\ominus} \leftrightarrow \overline{O}=\overline{N}-\dot{O}|\}$ (α) (β)

2)



3)



Lực đẩy Coulomb giữa những nguyên tử N trong N_2O_4 làm yếu tố liên kết N-N.

b) D_{NN} ↗ và d_{N-N} ↘ khi đi từ N_2O_4 tới N_2H_4.

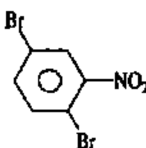
Thật vậy

Phân tử	D_{N-N} (kJ. mol^{-1})	d_{N-N} (pm)
H_2N-NH_2	150	145
O_2N-NO_2	60	175

4) • NO_2^+ $\overline{O}={}^{\oplus}N=\overline{O}$ AX_2E_0 phân tử thẳng : $\widehat{O-N-O} = 180^o$.

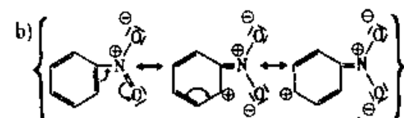
NO_2^- ${}^{\ominus}|\overline{O}-\overline{N}=\overline{O}$ AX_2E_1 phân tử gấp khúc : $\widehat{O-N-O} < 120^o$ do lực đẩy.

4.17. 1) a)



Vì những liên kết C-Br là đối xứng, momen lưỡng cực của nitrobenzen bằng của 1,4-dibromo-2-nitrobenzen : $\|\vec{p}(C_6H_5-NO_2)\| = 4,3D$

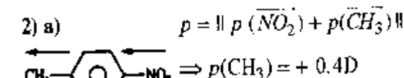
b)



Vòng tích điện ⊕, nhóm NO_2 tích điện ⊖ do đó momen lưỡng cực định hướng theo chiều $\vec{p}(NO_2 \to C_6H_5)$

$\Rightarrow p(C_6\overline{H_5} - \overline{N}O_2) = 4,3D$.

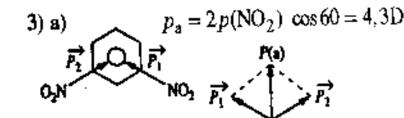
2) a) $p = \| p(\vec{NO_2}) + p(\vec{CH_3}) \|$



$\Rightarrow p(CH_3) = +0,4D$

$\Rightarrow p(C_6H_5 - CH_3) = +0,4D$

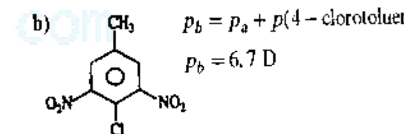
b) $\Rightarrow \| p = p(\vec{Cl}) + p(\vec{CH_3}) \|$



$\Rightarrow p(Cl) = +2,0D$

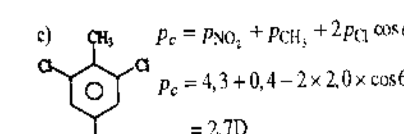
$\Rightarrow p(C_6H_5 - Cl) = +2,0D$

3) a) $p_a = 2p(NO_2)\cos 60 = 4,3D$



b) $p_b = p_a + p(4-\text{clorotoluen})$

$p_b = 6,7$ D

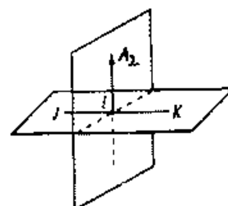


c) $p_c = p_{NO_2} + p_{CH_3} + 2p_{Cl}\cos\alpha$

$p_c = 4,3 + 0,4 - 2 \times 2,0 \times \cos 60$

$= 2,7D$

5.1.

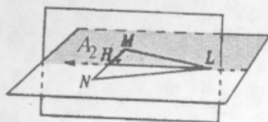


Đoạn thẳng JK

• 1 trục A_2 (trung trực của JK):

• 1 mặt phẳng đối xứng (trung trực của *JK*) ;

• 1 tâm đối xứng *I*.

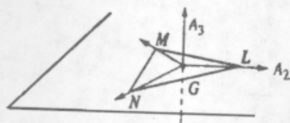


Tam giác LMN cân ở L

• 1 trục A_2 (đường cao *LH*) ;

• 1 gương nằm ngang (mặt phẳng *LMN*) ;

• 1 gương thẳng đứng ; (mặt phẳng trung trực của *MN*)



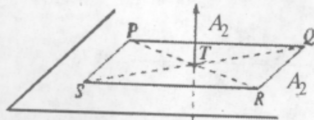
Tam giác đều LMN tâm G

• 1 trục A_3 ⊥ mặt phẳng ở G;

• 3 trục A_2 đi qua *G* và đỉnh ;

• 3 mặt phẳng thẳng đứng (A_3 + một trong các trục A_2);

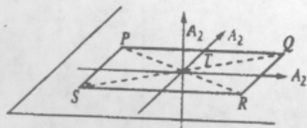
• 1 mặt phẳng ngang *LMN*.



Bình hành PQRS

• 1 trục A_2 thẳng đứng đi qua *T*

• 1 gương vuông góc.

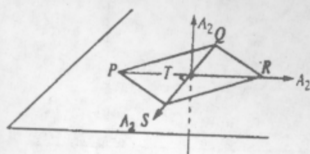


Chữ nhật PQRS

• 3 trục A_2 (⊥ ở T với mặt phẳng và các trung trực của các cạnh) ;

• 3 mặt phẳng (*PQRS* ngang + 2 thẳng đứng tạo bởi pháp tuyến và 1 trung trực)

• 1 tâm đối xứng *T*.

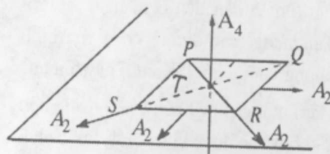


Thoi PQRS

• 3 trục A_2 (⊥ ở *T* với mặt phẳng + 2 đường chéo) ;

• 3 mặt phẳng (*PQRS* ngang + 2 thẳng đứng tạo bởi pháp tuyến và 1 đường chéo)

• 1 tâm đối xứng *T*.

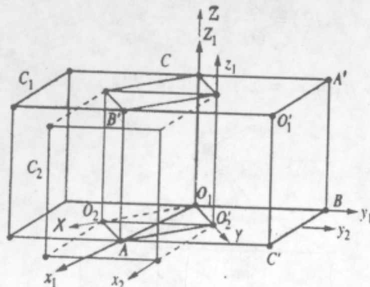


Hình vuông PQRS

• tập hợp những trục A_2 nằm ngang và những mặt phẳng đối xứng chứa trong hình thoi và lập phương.

• pháp tuyến là 1 trục A_4, không phải A_2.

5.2. 1)



Hệ quy chiếu của ô mạng đơn giản

• *OX* mang bởi O_1O_2

• *OY* mang bởi O_1O_2'

• *OZ* mang bởi O_1C (những láng giềng gần nhất).

2) Tam diện vuông góc *OXYZ*

$a_R = b_R = a_c\dfrac{\sqrt{2}}{2};\ c_R = a_c;$

⇒ $R \equiv$ mạng bốn phương *P*.

3) Sự kết hợp Q_1 và Q_2 không làm thay đổi sự phân bố trong mặt phẳng *xOy*.

⇒ R' = mạng bốn phương *P*.

$a_{R'} = b_{R'} = a_q\dfrac{\sqrt{2}}{2};\ \ c_{R'} = c_q.$

5.3. $\rho = \dfrac{M.Z}{a.b.c.N_A} \Rightarrow M = 301\text{g.mol}^{-1}$.

(khối lượng mol thực của $C_{17}H_{33}COONa$: $M = 304\text{g.mol}^{-1}$).

5.4. $\rho = \dfrac{M.Z}{a^3N_A} \Rightarrow Z = 7{,}91;\ Z = 8$ mắt O_2.

5.5. $\rho = \dfrac{M.Z}{a^2.c.N_A} \Rightarrow Z = 1{,}99; Z = 2 \Rightarrow$ kiểu *S* hoặc *I*

5.6.

hợp chất	$E_K = -\dfrac{K_d}{d^6}$ (kJ.mol^{-1})	$E_D = -\dfrac{K_D}{d^6}$ (kJ.mol^{-1})
Cl_2	0	0
CH_4	0	0
Ar	0	0
CO	-	-0,02
HI	-0,08	-0,45
HBr	-1,56	-1,15
HCl	-4,67	-1,68
NH_3	-20,7	-2,13
H_2O	-46,7	-2,50

hợp chất	$E_L = -\dfrac{K_L}{d^6}$ (kJ.mol^{-1})	$E_{tổng}$ (kJ.mol^{-1})	θ_{nc} (^{o}C)
Cl_2	-82,7	-82,7	-100
CH_4	-28,8	-28,8	-183
Ar	-12,6	-12,6	-189
CO	-16,5	-16,5	-199
HI	-111	-112	-51
HBr	-50,0	-52,7	-88
HCl	-28,1	-34,5	-115
NH_3	-16,3	-39,1	-78
H_2O	-8,15	-57,4	0

Có tương quan rất rõ giữa $E_{tổng}$ và θ_{nc} trừ với H_2O và (ở mức độ kém hơn) NH_3 ⇒ liên kết hiđro.

5.7. 1) Z = 4

2) • Với CO_2 : $\rho = \dfrac{M.Z}{a^3.N_A} = 1{,}69.10^3\,\text{kg.m}^{-3}$;

• với NO_2 : $\rho = \dfrac{M.Z}{a^3.N_A} = 1{,}62.10^3\,\text{kg.m}^{-3}$.

3.a) Với CO_2: $C = \dfrac{Z.\left[\frac{4}{3}\pi.R_C^3 + 2.\frac{4}{3}\pi.R_O^3\right]}{a^3} = 0{,}120$;

với N_2O: $C = \dfrac{Z.\left[2.\frac{4}{3}\pi.R_N^3 + \frac{4}{3}\pi.R_O^3\right]}{a^3} = 0{,}115$.

b) Tương tác giữa các phân tử ít quan trọng trong N_2O vì độ compac yếu.

5.8. 1) $E_K = -\dfrac{2}{3}.\dfrac{p^4}{(4\pi.\varepsilon_0)^2}.\dfrac{1}{k_B.T}.\dfrac{1}{d^6}.N_A$

$= -28{,}2\,\text{kJ.mol}^{-1}$;

$E_D = -2\frac{\alpha.p^2}{(4\pi.\varepsilon_0)^2}.\frac{1}{d^6}.N_A = -1,5\text{kJ.mol}^{-1}$;

$E_L = -\frac{3}{4}.\frac{E_i.\alpha^2}{(4\pi.\varepsilon_0)^2}.\frac{1}{d^6}.N_A = -4,9\text{kJ.mol}^{-1}$.

2) Có hai liên kết hidro với mỗi phân tử nước:

$\Delta_{th}H = -E_K - E_D - E_L - 2E_H = 84,6\text{kJ.mol}^{-1}$.

5.9.1) Trục A_4 đi qua 2 đỉnh đối, trục A_3 đi qua tâm 2 mặt đối, trục A_2 đi qua điểm giữa 2 cạnh đối.

Gương m_4 tạo bởi 4 đỉnh, gương m_2 tạo bởi 1 A_4 và 1 A_2 vuông góc nhau.

2) $3A_4$; $4A_3$; $6A_2$; $3m_4$: $6m_2$: $1C \equiv$ những yếu tố đối xứng của lập phương.

5.10. 1) • Trong tam giác vuông OAB:

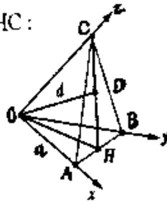
$$OA.OB = AB.OH \Rightarrow OH = a\frac{\sqrt{2}}{2} ;$$

• trong tam giác vuông OHC:

$OH.OC = OD.CH$;

$\Rightarrow OD = d = \frac{a}{\sqrt{6}}$

$= 165,3pm$



2) Định luật Bragg

$\Rightarrow \theta = Arc\sin\frac{\lambda}{2d}$

$= 12,40^0$.

5.11. 1) $\left.\begin{array}{l} Ni^{2+} : (8.1/8)+(1.1) = 2 \\ K^+ : (8.1/4)+(2.1) = 4 \end{array}\right\} \Sigma_+ = 8$

$F^- : (16.1/4)+(4.1/2)+(2.1) = 8 \Rightarrow \Sigma_- = 8$.

2) 2 mắt : K_2NiF_4 .

3) a) $d_{K-Ni} = R(Ni^{2+}) + R(K^+) + 2R(F^-)$
$= 474pm$;

$d_{F-F} = 2R(F^-) + 2R(Ni^{2+}) = 410pm$.

b) $c = 2d_{K-Ni} + d_{F-F} = 1358pm$.

4. a) $a = b = 2R(Ni^{2+}) + 2R(F^-) = 410pm$.

b) Hệ bốn phương; kiểu I.

5) $\rho = \frac{M.Z}{a^2.c.N_A} = 3,10.10^3\,\text{kg.m}^{-3}$.

5.12.1) Định tâm của mặt *xOy* của mạng trở thành việc xem xét hình của bài tập 2.

• Kiểu *bốn phương S* dẫn tới ô mạng *bốn phương P*, nó không tồn tại.

• Kiểu *trực thoi S* dẫn đến ô mạng *P* có đối xứng *một nghiêng* (các đường chéo của hình chữ nhật không vuông góc). Kiểu *S* này tồn tại.

2) • Định tâm một cặp mặt bên của ô mạng bốn phương là không thể được vì trục A_4 buộc phải định tâm cặp kia.

• Vậy kiểu *S* bị cấm đối với hệ bốn phương.

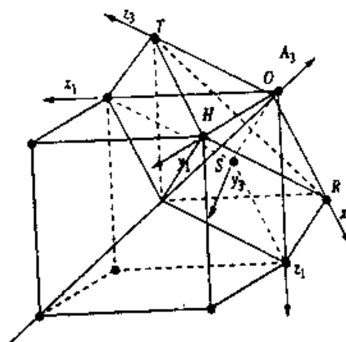
5.13. • Hệ quy chiếu tạo bởi các trục xuất phát từ *O* và đi qua các tâm *R*, *S* và *T* của 3 ô mạng láng giềng (H.a)

• $a_3 = b_3 = c_3 = a_1\sqrt{3}/3$.

• Tam giác *ORT* cân $\Rightarrow \beta_3$ sao cho:

$$\cos(\beta_3/2) = \frac{OH}{OT} = \frac{a/2}{a\sqrt{3}/2} = \sqrt{3}/3 .$$

$\Rightarrow \beta_3 (= \gamma_3 = \alpha_3) = 2\arccos\sqrt{3}/3 = 109,47^0$



H.a

6.1. 1) $\rho = \frac{M.Z}{a_f^3.N_A} \Rightarrow a_f = 405pm$.

2) $a_f = 2R\sqrt{2} \Rightarrow R = 143pm$.

6.2. 1) $a_h = 2R = 250pm$; $c_h = a\sqrt{\frac{8}{3}} = 408pm$.

2) $\rho_{lt} = \frac{M.Z}{a_h^2.c_h.\sin\frac{2\pi}{3}.N_A} = 8,86.10^3\,\text{kg.m}^{-3}$,

sai 0,5%.

6.3. 1) $a_c\sqrt{3} = 4R \Rightarrow R = 178pm$.

2) $\rho = \frac{M.Z}{a_c^3.N_A} = 11,1.10^3\,\text{kg.m}^{-3}$;

6.4. $a_f = 2R\sqrt{2} = 385pm$;

$M = \frac{\rho.a_f^3.N_A}{Z} = 192\,\text{g.mol}^{-1}$. Đó là Ir

6.5.1) • Với $\frac{c_h}{a_h} = \sqrt{\frac{8}{3}} \Rightarrow V = a_h^3\sqrt{2}$;

• $\rho = \frac{M.Z}{V.N_A} \Rightarrow a_h = 360pm \Rightarrow c_h = 588pm$.

2) Xem bài giảng §2.1.3.:
$C = 0,74$; Gd/Gd = [12].

6.6.1) So sánh Z_{lt} của một kiểu mạng với $Z_{tính}$.

• kiểu P : $Z_{lt} = 1$; $Z_{tính} = 1,33$: không phù hợp

• kiểu I : $Z_{lt} = 2$; $Z_{tính} = 2,04$: phù hợp.

• kiểu F : $Z_{lt} = 4$; $Z_{tính} = 3,75$: không phù hợp.

2) Xem bài giảng §2.2.1. : $C = 0,68$; V/V = [8].

6.7.1) Xem bài giảng §2.2.3. : Ge/Ge = [4] ; Z = 8.

2) $a_d.\frac{\sqrt{3}}{4} = 2R \Rightarrow R = 123pm$.

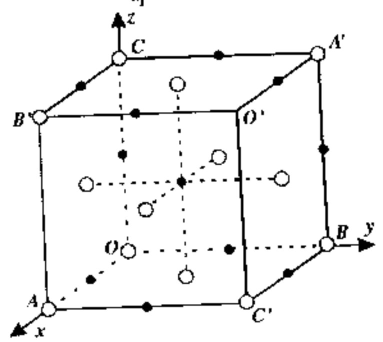
3) $C = \frac{Z.\frac{4}{3}\pi R^3}{a_d^3} = 0,34$.

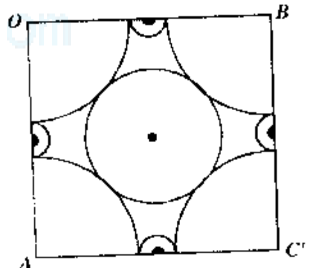
4) $\rho = \frac{M.Z}{a_d^3.N_A} = 5,32.10^3\,\text{kg.m}^{-3}$.

6.8.1) $N_A = \frac{M.Z}{a^3\rho} = 6,06.10^{23}\,\text{mol}^{-1}$ (sai 0,6%)

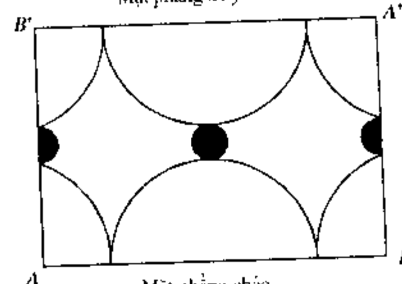
2) Xem phương trình VI. 7, R = 134 pm ; r = 55,6 pm.

3) $C = \frac{Z.\frac{4}{3}\pi R^3 + Z'.\frac{4}{3}\pi r^3}{a_f^3} = 0,787$.

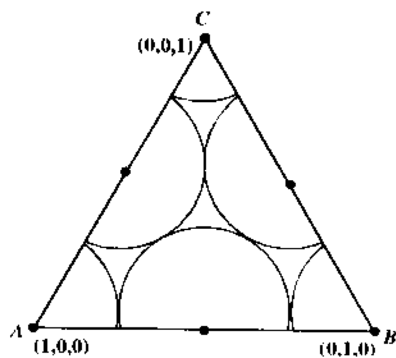




Mặt phẳng *xOy*



Mặt phẳng chéo



6.9. 1) Xem bài giảng §2.3.3. : $2R = a_d \frac{\sqrt{3}}{4}$

$\Rightarrow R = 77,3\text{pm}$.

2) Xem bài giảng §2.3.4.

a) $2R = a_g \frac{\sqrt{3}}{3} \Rightarrow a_g = 268\text{pm} \Rightarrow c_g = 728\text{pm}$.

b) $2R' = a' \frac{\sqrt{3}}{3} \Rightarrow R' = 71,0\text{pm}$.

c) $Z = 4 \Rightarrow C' = 0,171$.

6.10. 1) Xem bài giảng §3.2.1. :

$$\rho = \frac{M(NH_4Cl).Z}{a^3.N_A} = 1,53.10^3 \text{kg.m}^{-3}.$$

2) $r = R(NH_4^+) = a\frac{\sqrt{3}}{2} - R = 148\text{pm}$.

3) $C = \dfrac{\frac{4}{3}\pi(R^3 + r^3)}{a^3} = 0,708$.

6.11. 1) Xem bài giảng §3.2.2. ⇒ 4 mắt MO.

2) $R(O^{2-}) = \frac{1}{2}a_1 - R(Mg^{2+}) = 140\,pm$.

Mạng ion oxit compac nếu :

$$a_1' = 2R(O^{2-})\sqrt{2} = 396\,pm.$$

$\Rightarrow a'_1 < a_1$: mạng không compac

3) $a_2 = 2\left[R(Co^{2+}) + R(O^{2-})\right] = 436\text{pm}$.

6.12.1) Xem bài giảng §3.2.4 ⇒ 4 mắt MF_2.

2) $M = \frac{\rho a^3 N_A}{Z} = 175\text{g.mol}^{-1} \Rightarrow$ hợp chất là BaF_2.

3) $a\frac{\sqrt{3}}{4} = R(Ba^{2+}) + R(F^-) \Rightarrow R(Ba^{2+}) = 132\text{pm}$.

6.13. 1) Xem bài giảng §3.2.2. : $a_\beta = 2\left[R(NH_4^+) + R(Br^-)\right] \Rightarrow R(Br^-) = 195\text{pm}$.

2) $a_\alpha\sqrt{3} = 2\left[R(NH_4^+) + R(Br^-)\right]$

$\Rightarrow a_\alpha = 398\text{pm}$.

3) $\rho = \frac{M.Z}{a_\alpha'^3 N_A} \Rightarrow a_\alpha' = 406\text{pm}$.

6.14. Xem bài giảng §3.2.3.

1) C/C = Si/Si = [12]; Si/C = C/Si = [4].

2) $a\frac{\sqrt{3}}{4} = R(\text{Si}) + R(\text{C}) \Rightarrow R(\text{Si}) = 111\text{pm}$.

Chú thích : Vì $R(\text{Si}) > R(\text{C})$, mạng mô tả bắt đầu từ các nguyên tử Si.

3) $C = \dfrac{Z\left[\frac{4}{3}\pi R(\text{Si})^3 + \frac{4}{3}\pi R(\text{C})^3\right]}{a^3} = 0,375$.

4) $\rho = \frac{M.Z}{a^3 N_A} = 3,26.10^3 \text{kg.m}^{-3}$.

6.15. 1) $\frac{r}{R} = 0,741 \Rightarrow$ các lỗ C bị chiếm :

100% ⇒ kiểu CsCl.

50% ⇒ kiểu CaF_2.

2) • Với kiểu CsCl: $a_1\frac{\sqrt{3}}{2} = R + r$

$\Rightarrow a_1 = 271\text{pm}$:

• với kiểu CaF_2 : $a_2\frac{\sqrt{3}}{4} = R + r$

$\Rightarrow a_2 = 543\text{pm}$.

3) CsCl : $Z_{lt} = 1 \Rightarrow Z_{tính} = 0,50$: không phù hợp.

• CaF_2 : $Z_{lt} = 4 \Rightarrow Z_{tính} = 4,00$: *phù hợp*.

4) $M = 172 \Rightarrow C^{4+} = Ce^{4+} \Rightarrow$ oxit CeO_2.

6.16. 1 • a) $\frac{c}{a} = 1,59 < 1,633 \Rightarrow$ hình elip dẹt theo Oz

b) *Xem H.12b*: $d_1 = OI = a = 323\text{pm}$:

$$d_2 = IQ = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} = 318\,pm.$$

Số phối trí [6 + 6], không phải là [12].

c) Nếu mạng compac : $C = \dfrac{Z.\frac{4}{3}\pi R'^3}{V} = 0,74$

$$\Rightarrow R' = 160\text{ pm}.$$

2 • a) Với $\alpha : R_\alpha = \frac{a}{2} = 148\text{pm}$:

• với $\beta : R_\beta = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 139\text{pm}$

b) Xem bài giảng §2.1.3.

Với α : Ti/Ti = [12]: $C = 0,74$; $R_\alpha = 148\text{pm}$.

$$\rho = 4,38.10^3 \text{kg.m}^{-3}$$

Xem bài giảng §2.2.1.

Với β : Ti/Ti = [8]; $C = 0,68$; $R_\beta = 135\text{pm}$

$$\rho = 4,77.10^3 \text{kg.m}^{-3}$$

Giảm R với số phối trí và độ compac.

6.17. 1 • a) Với Cu : $Z = 4,00 \Rightarrow$ kiểu F

$\Rightarrow R(\text{Cu}) = \frac{a\sqrt{2}}{4} = 128\text{pm}$.

b) Với Eu : $Z = 2,00 \Rightarrow$ kiểu I

$\Rightarrow R(\text{Eu}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 198\,pm$.

2) Với CuEu : $Z = 1,01 \Rightarrow$ kiểu P : hợp chất AB có 1 mắt cho mỗi ô mạng: kiểu CsCl.

3) a) $d(\text{Cu} - \text{Eu}) = \frac{a\sqrt{3}}{2} = 301\text{pm}$.

b) $R(\text{Cu}) + R(\text{Eu}) = 326$ pm > d (Cu - Eu) : tính cộng hóa trị.

6.18. 1) Xem bài giảng §2.2.1: $C = 0,68$; Fe/Fe = [8].

2) $a_c\sqrt{3} = 4R \Rightarrow a_c = 289\text{pm}$;

$\rho_c = 7,71.10^3 \text{kg.m}^{-3}$.

3) • Với lỗ C hoặc D:

4 liên kết dài $CA_2 = DB_1 = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ }
2 liên kết ngắn $CB_1 = DA_2 = \frac{a}{2}$ } lỗ bát diện O'

• Số lỗ O' = 6 (3 thuộc kiểu C, 3 thuộc kiểu D)

• Với lỗ E : 4 khoảng cách bằng nhau $EA_1 = \frac{a\sqrt{5}}{4}$, các cạnh tứ diện không bằng nhau : lỗ tứ diện T'.

Số lỗ T' = 12 (4 vị trí cho mỗi mặt).

4. • a) $X \equiv FeC_3$ (với Z = 2).

b) $r = R(\sqrt{2} - 1) = 51,8$ pm.

c) C = độ compac lý thuyết của

$$\text{X} = \frac{8\pi}{3a^3}\left[R^3 + 3r^3\right];$$

C' = độ compac của FeC_x.

$SiC' \equiv C \quad \Rightarrow x.r'^3 = 3r^3 \quad \Rightarrow \quad x = 0,913$

$\Rightarrow \text{Y} \equiv FeC_{0,913}$.

6.19.1 a) Lỗ O: $R + r_0 = 2R\frac{\sqrt{2}}{2} \Rightarrow r_0 = 66,2$ pm.

b) Lỗ T : $R + r_t = 2R\sqrt{2}\frac{\sqrt{3}}{2} \Rightarrow r_t = 36$ pm.

c) Lỗ chiếm tương thích được dự kiến là O.

d) Lỗ chiếm thực tế là T ⇒ 4 mắt ZrH_2 : cấu trúc kiểu CaF_2.

2 • a) Cấu trúc ion kiểu CsCl.

b) Lỗ bát diện O' ⇒ số lỗ = 3.

1 mắt $FeTiH_3$.

3 • a) Với hiđrua MH_x có Z mắt cho mỗi ô mạng:

$$C_{Va} = \frac{m_H}{V} = \frac{n_H}{V}.\frac{M_H}{N_A} = \frac{Z.x}{V}.\frac{M_H}{N_A}$$

b) • Với ZrH_2 :

$$C_{V_a} = \frac{4\times 2}{(160\sqrt{8}.10^{-12})^3}\times\frac{1,008.10^3}{6,02.10^{23}} = 145\ \text{kg.m}^{-3}$$

• với $FeTiH_3$: $C'_{V_a} = \dfrac{1\times 3}{(298.10^{-12})^3}\times\dfrac{1,008.10^{-3}}{6,02.10^{23}}$

$$= 190\ \text{kg.m}^{-3}$$

c) Vật liệu tốt : $FeTiH_3$ $\Rightarrow$ thể tích cần thiết :

$$V = 3,68\text{m}^3 .$$

Với 3g hidro cho mỗi mol $(M = 104,8\ \text{mol}^{-1})$, khối lượng tương ứng sẽ là : $m = 2,45.10^4$ kg.

6.20. 1) Xem bài giảng §3.1.

2)

hợp chất	LiBr	NaBr	KBr	RbBr	CsBr
r/R	0,35	0,50	0,68	0,75	0,87
lỗ M^+ có thể dự kiến	T	O	O	C	C
lỗ thuộc	O	O	O	C	C

Không có cắt nghĩa hợp lý cho LiBr.

3. • a)

hợp chất	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2
r/R	0,69	0,47	0,36	0,30
lỗ M^{n+} có thể dự kiến	O	O	T	T
lỗ thuộc	T	O	O	T

Không có cắt nghĩa hợp lý cho Al_2O_3

b) Với Na_2O, tính trung hòa điện buộc rằng sự chiếm lỗ của cation phải nhiều hơn 2 lần nguyên tử. Chỉ những lỗ T mới đáp ứng được yêu cầu này.

6.21.1) Xem bài giảng 3.2.4

$\Rightarrow M^+/O^{2-} = F^-/Ca^{2+} = [4]$ và

$O^{2-}/M^+ = Ca^{2+}/F^- = [8]$

2) Xem hình 23b $\Longrightarrow$ lỗ O^{2-} ở vị trí của ion Ca^{2+}. Các ion M^+ chiếm mọi lỗ T.

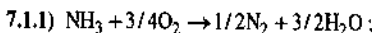
3) Không. Phải biết bán kính của ion $O^{2-} \Rightarrow a' = 2R(O^{2-})\sqrt{2}$

4) $a\dfrac{\sqrt{3}}{4} = R(M^+) + R(O^{2-})$

$$\Rightarrow R(O^{2-}) = a\frac{\sqrt{3}}{4} - R(M^+)$$

5) Mạng compac nếu $a = a'$, không compac nếu $a' < a$

hợp chất	$R(O^{2-})$ câu 4	a' câu 5	mạng compac
Li_2O	132 pm	375pm	không
Na_2O	144pm	407pm	không
K_2O	146pm	414pm	không
Rb_2O	146pm	412pm	không


7.1.1) $NH_3 + 3/4O_2 \rightarrow 1/2N_2 + 3/2H_2O$;

$n(NH_3) = 15 - \xi$; $n(O_2) = 21 - 3.\xi/4$;

$n(N_2) = \xi/2$; $n(H_2O) = 3\xi/2$; $\xi = 3\ mol$;

$n(NH_3) = 12$ mol ; $n(O_2) = 18,75 mol$;

$n(N_2) = 1,5mol$; $n(H_2O) = 4,5$mol ; $\xi = 6mol$:

$n(NH_3) = 9mol$; $n(O_2) = 16,5$mol ;

$n(N_2) = 3mol$; $n(H_2O) = 9$mol ;


2) $4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$; $n(NH_3) = 15 - 4\xi$

$n(O_2) = 21 - 3.\xi$; $n(N_2) = 2\xi$; $n(H_2O) = 6\xi$.

$\xi' = 3mol$: $n(NH_3) = 3mol$; $n(O_2) = 12$mol .

$n(N_2) = 6$mol; $n(H_2O) = 18$mol

$\xi' = 6$mol: $n(NH_3) = -9mol$; $n(O_2) = 3$mol ;

$n(N_2) = 18$mol; $n(H_2O) = 36$mol

Trạng thái đặc trưng bởi $\xi = 6$mol không thực hiện được vì : $\xi = 6\text{mol} > \xi'_{max} = 3,75$mol


3) $n(NH_3) = 0$mol; $n(O_2) = 9,75$mol;

$n(N_2) = 7,5$mol ; $n(H_2O) = 22,5$mol ;

$n(O_2) = 11,25$mol.

7.2. $(I) = (\alpha) + 6(\beta) - 6(\gamma) + 2(\delta)$; $-129,3\text{kJ.mol}^{-1}$

7.3. (a) : - 44,02 ; (b) : + 125,51 ; (c) + 248,68 ; (d) : - 494,55

7.4. (d) ; (f) ; (g) ; (h).

7.5. (a) : 285,4 ; (b) : -1653 ; (c) : -176,15 ; (d) : 297,45 ; (e) : -164,0 ; (f) : - 221,23 ; (g) : $-765,61\text{kJ.mol}^{-1}$

7.6.1) $\Delta_r n_{khí} = -3/2$; $\Delta_r H^0 = -1195,6\text{kJ.mol}^{-1}$

2) $\Delta_r H^O = -32,9\text{kJ.mol}^{-1}$.

7.7.1) $Q_{rv} = -3269,2\text{kJ.mol}^{-1}$;

$\Delta_r H^O = -3272,9\text{kJ.mol}^{-1}$.

2) $\Delta_r H^0 = 55,93\text{kJ.mol}^{-1}$.

7.8. $\Delta_r C_p^0 = 28,56\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

$\Delta_r H^0(600K) = -392,45\text{kJ.mol}^{-1}$.

7.9.1) $\Delta_r H^0(T_1 = 298K) = \sum_i \Delta_f H_i^0(T_1) =$

$= \sum_i \Delta_f H^0(CaC_2) + \Delta_f H^0(CO) - \Delta_f H^0(CaO)$

$= 461,78\text{kJ.mol}^{-1}$.

Theo định luật Kirchhoff và để ý tới sự chuyển trạng thái của CaC_2 :

$\Delta_f H^0(T) = \Delta_f H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T}\Delta_r C_p^0(x).dx + L_{tc}(CaC_2)$;

từ đó : $\Delta_f H^0(T = 1973K) = 480,53\text{kJ.mol}^{-1}$

2) 3,47MWh/t.

7.10.1) Sự nguyên tử hóa CH_4 cho giá trị trung bình của entanpi liên kết C-H : $\Delta_{pl} H^0[CH] = 415,82\text{kJ.mol}^{-1}$;

$\Delta_{at} H^0[CH_4] = 4\Delta_{pl} H^0[C-H] = 4\Delta_f H^0[H(k)]$

$+ \Delta_f H^0[C(k)] - \Delta_f H^0[CH_4(k)]$.

Khi coi giá trị này không phụ thuộc phân tử, sự nguyên tử hóa của C_2H_6; $C_2H_4(k)$ và $C_2H_2(k)$ cho những giá trị entanpi liên kết C-C, C=C và C≡C.

$C-C: 331,1$; $C=C: 589,7$; $C\equiv C: 816,3\text{kJ.mol}^{-1}$

2) Không phụ thuộc công thức khai triển, một ankan C_nH_{2n+2} có $(n-1)$ liên kết C–C và $(2n+2)$ liên kết C–H.

$\Delta_f H^0[C_nH_{2n+2}(g)] =$

$= n.\Delta_f H^0[C(k)] + (2n+2).\Delta_f H^0[H(k)]$

$-(n-1).\Delta_{pl} H^0[C-C] - (2n+2).\Delta_{pl} H^0[C-H]$

$\Delta_f H^0[C_nH_{2n+2}(k)] =$

$= -(9,96.n + 64,54)\text{kJ.mol}^{-1}$.

$\Delta_f H^0 = -(669,38n + 221,29)\text{kJ.mol}^{-1}$

7.11. $\Delta_{at} H^0[NH_3] = 3\Delta_{pl} H^0[N-H]$

$= 3\Delta_f H^0[H(k)] + \Delta_f H^0[N(k)] - \Delta_f H^0[NH_3(k)]$;

$3\Delta_{pl} H^0[N-H] = D_{N-H} = 390,9\text{kJ.mol}^{-1}$

Khi coi giá trị này không thuộc phân tử, sự nguyên tử hóa N_2H_4 cho giá trị entanpi liên kết $N-N$: $D_{N-N} = 158,4\text{kJ.mol}^{-1}$

Trong N_2: $D_{NN} = 2\Delta_f H^0[N(k)] = 945,4\text{kJ.mol}^{-1}$, vì N≡N.

7.12. $E_{ml}(AgCl) = 910,4\text{kJ.mol}^{-1}$

7.13.1) $W = 1,411$kJ; $\mathscr{C} = 641,2\text{J.K}^{-1}$

2) $Q_{rv} = Q_{rp} = -2800,6\text{kJ.mol}^{-1}$.

7.14.1)

$\Delta_f H^0[CHCl_3(k)] = \Delta_f H^0[CHCl_3(l)] + M.L_{hh}$

$= 101,15 kJ.mol^{-1}$.

2) $\Delta_f H^0[CHCl_3(k)] = \Delta_f H^0[H(k)] + \Delta_f H^0[C(k)]$

$+3\Delta_f H^0[Cl(k)] - 3\Delta_{pl} H^0[C-Cl] - \Delta_{pl} H^0[C-H]$;

$\Delta_{pl} H^0[C-Cl] = D_{C-Cl} = 328,3 kJ.mol^{-1}$

3) $\Delta_f H^0[CCl_4(k)] = \Delta_f H^0[C(k)] + 4.\Delta_f H^0[Cl(k)]$

$-4.\Delta_{pl} H^0[C-Cl] = -111,3 kJ.mol^{-1}$

7.15.1) $\Delta_f H^0 = 3.\Delta_f H^0[CO_2(k)]$

$+2\Delta_f H^0[H_2O(k)] - \Delta_f H^0[C_3H_4O(l)]$

Từ đó : $\Delta_f H^0[C_3H_4O(l)] = -123,66 kJ.mol^{-1}$

2) $\Delta'_f H^0[C_3H_4O(l)] =$

$= 2D_{H-H} + 1/2 D_{O_2} + 3\Delta_{th} H^0[C(gr)]$

$-4D_{C-H} - D_{C-C} - D_{C=C} - D_{C=O} - \Delta_{hh} H^0[C_3H_4O]$;

$\Delta'_f H^0[C_3H_4O(l)] = -112,8 kJ.mol^{-1}$.

3) Năng lượng liên kết theo tính toán không phù hợp với kết quả thực nghiệm, lệch tới 20%, lớn hơn thông thường do có sự không định vị của mây π làm phân tử bền vững hơn so với mô hình liên kết cộng hóa trị định vị.

Sự khác nhau giữa hai entanpi tạo thành được gọi là *năng lượng cộng hưởng* (résonance) của phân tử, E_r :

$$E_r = 10,8 kJ.mol^{-1}$$

7.16.1) $\Delta_r H^0(298K) = +172,47$;

$\Delta_r C_p^0(T) = -4,26 - 5,36.10^{-3}.T$

$+16,24.10^5.T^{-2} J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\int_{298}^{T} \Delta_r C_p(\lambda).d\lambda =$

$= -4,26.(T-298) - 2,68.10^{-3}.(T^2 - 298^2)$

$-16,24.10^5.(T^{-1} - 298^{-1}) = -4,36 kJ.mol^{-1}$

Với $T = 1\,300$ K :

$\int_{298}^{T} \Delta_r C_p(\lambda).d\lambda = -4,36 [kJ.mol]$

$\Delta_r H^0(1300K) = 168,11 kJ.mol^{-1}$

2) $\Delta_r C_p^0(298K) = 12,516 J.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta_r H^0(600K) = 185,0 kJ.mol^{-1}$

7.17. Mg(tt) với $T \le 924K$

$\Delta_r H^0 = 490,33 + 4,49.10^{-3}.T - 4,085.10^{-6}.T^2 kJ.mol^{-1}$

Mg(ℓ) với $924K \le T \le 1380K$

$\Delta_r H^0 = 491,33 + 13,11.10^{-3}.T - 4,085.10^{-6}.T^2 kJ.mol^{-1}$

Mg(k) với $1380K \le T$

$\Delta_r H^0 = 643,28 + 1,15.10^{-3}.T - 4,085.10^{-6}.T^2 kJ.mol^{-1}$

7.18.1) Theo phương trình trạng thái khí lý tưởng :

$n_d(CO_2) = 2,171 mol$;

$n_d(CO) + n_d(O_2) = 0,395 mol = 3/2 n_d(CO)$

theo phần mol. Hỗn hợp đưa vào là hợp thức cho phản ứng $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$

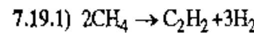
$n_C = n_C(CO_2) = n_d(CO_2) + n_d(CO) = 2,434 mol$

2) Theo phương trình trạng thái lý tưởng : $T_f = 1060K$.

3) $Q = \Delta U_{hệ} = \int_{273}^{1060} \mathscr{C}_{vhệ}(T).dT$

$\mathscr{C}_{vhệ} = n_C.(C_P(CO_2) - R); Q = -74,3 kJ$

4) $\Delta_r U^0 \approx Q_{rv} = \dfrac{Q}{\Delta\xi} = \dfrac{Q}{n_d(CO)} = -282,2 kJ.mol^{-1}$


7.19.1) $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$

$\Delta_r H^0(T_1 = 298K) = \sum_i \Delta_f H_i^0(T_1)$

$= \Delta_f H^0(C_2H_2) - 2\Delta_f H^0(CH_4) = 376,6 kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r C_p^0 = 3C_p^0(H_2) - C_p^0(C_2H_2) - 2C_p^0(CH_4)$

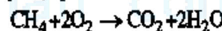
$= (81,37 - 67,29.10^{-3}.T) J.K^{-1}.mol^{-1}$;

$\Delta_r H^0(T_2 = 1773K) = \Delta_r H^0(T_1 = 298K)$

$+\int_{T_1}^{T} \Delta_r C_p(T).dT = 393,84 kJ.mol^{-1}$

2) • Hệ tiến hành đơn áp : $Q = \Delta H$

• Nhiệt cần thiết để hỏa phân metan được cung bởi sự cháy một phần metan theo :

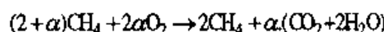

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

$\Delta_{cháy} H^0(298K) = -802,57 kJ.mol^{-1}$

Lượng CH_4 bị cháy và do đó lượng O_2 cần dùng là nhỏ nhất khi toàn bộ nhiệt cháy phát ra được dùng để hỏa phân, nghĩa là khi không hao hụt nhiệt (ở 1773K luôn luôn có sự truyền nhiệt từ lò ra môi trường vì $T_{mt} < T_{lò}$) : Vậy phải dùng lò đoạn nhiệt, Q = 0.

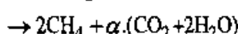
• $Q = \Delta H = 0$

Trạng thái 1 Trạng thái 2


$(2+\alpha)CH_4 + 2\alpha O_2 \rightarrow 2CH_4 + \alpha.(CO_2 + 2H_2O)$

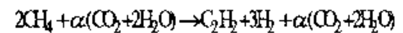
298 K 298 K

Trạng thái 3


$\rightarrow 2CH_4 + \alpha.(CO_2 + 2H_2O)$

1173 K

Trạng thái 3 Trạng thái 4


$2CH_4 + \alpha(CO_2 + 2H_2O) \rightarrow C_2H_2 + 3H_2 + \alpha(CO_2 + 2H_2O)$

1773 K 1773 K

$\Delta H = \Delta H_{1\rightarrow2} + \Delta H_{2\rightarrow3} + \Delta H_{3\rightarrow4} = 0$

$\Delta H_{1\rightarrow2} = \alpha.\Delta_{cháy} H^0(298K) = \alpha.(-802,57) kJ.mol^{-1}$;

$\Delta H_{2\rightarrow3} = \int_{298}^{1773} \mathscr{C}_{phệ}(T).dT$ với :

$\mathscr{C}_{phệ} = 2.C_p^0(CH_4) + \alpha.(C_p^0(CO_2) + 2.C_p^0(H_2O))$

$= (44,02 + 0,0978.T) + \alpha(105,3 + 0,029375.T)$ $kJ.K^{-1}.mol^{-1}$

$\Delta H_{2\rightarrow3} = (214,305 + 200,176.\alpha) kJ.mol^{-1}$

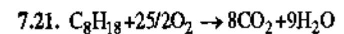
$\Delta H_{3\rightarrow4} = \Delta_r H^0(T_2 = 1773K) = 393,84 kJ.mol^{-1}$

Hệ thức : $\Delta H_{1\rightarrow2} + \Delta H_{2\rightarrow3} + \Delta H_{3\rightarrow4} = 0$

$\Rightarrow \alpha = 1,01 \approx 1$

Thành phần hỗn hợp ban đầu gồm 3 mol CH_4 ứng với 2 mol O_2 nghĩa là phần mol $x(O_2) = \dfrac{2}{5} = 0,40$

7.20.1) 4626 K. 2) 3252 K. 3) a) $x = 0,035$; $y = 0,015$; b) $-229,99 kJ.mol^{-1}$; c) $5/2R$; d) 3136 K


7.21. $C_8H_{18} + 25/2O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$

Xác định $\Delta_f H^0[C_8H_{18}(k)]$ từ những entanpi liên kết :

$\Delta_f H^0[C_8H_{18}(k)] = 18\Delta_f H^0[H(k)] + 8\Delta_f H^0[C(k)]$

$-18\Delta_{pl} H^0[C-H] - 7\Delta_{pl} H^0[C-C]$

$= -227,56 kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r H^0(298K) = -5097 kJ.mol^{-1}$

Biểu thị q, nhiệt trị của nguyên liệu, theo $kJ.cm^{-3}$

$$q = |\Delta_r H^0|.\frac{\rho}{M} = 32,18 kJ.cm^{-3}$$

Lập cân đối năng lượng cho thời gian Δt :

- Công cung bởi động cơ : $W = \mathscr{P}.\Delta t$;
- Nhiệt nhận bởi động cơ : $r : Q = W/\eta$
- Thể tích nhiên liệu đã dùng : $V = Q/q$
- Khoảng cách đã đi : $d = v.\Delta t$
- Tiêu thụ nhiên liệu $\mathscr{C}$, (lít cho 100 km) :

$$= 100.\frac{V}{v.\Delta t} = \frac{100.\mathscr{P}}{\eta.q.v} = 12L$$

7.22. $E_{ml}(Na_2O) = 2574 kJ.mol^{-1}$

7.23. $E_{ml}(FeO) = 3956 kJ.mol^{-1}$

7.24. 1) $\Delta_r H^0(298K) = 440,96 kJ.mol^{-1}$;

$\Delta C_p^0 = C_p(SO_2) + C_p(ZnO) - 3C_p(O_2)/2 - C_p(ZnS)$

$= -6,67 J.K^{-1}mol^{-1}$

$\Delta_r H^o(1350K) = \Delta_r H^o(298K) + \Delta C_p^0(1350 - 298)$

$= -449,98 kJ.mol^{-1}$

2) Theo đầu bài gợi ý, giải phương trình theo T

$$\int_{T_1}^{T} \mathscr{C}_{psys}(x).dx + \Delta_r H^0(1350K) = 0$$

$\mathscr{C}_{hệ} = 3C_p^0(O_2)/2 + C_p(ZnS) + 6C_p^0(N_2)$

$= 293,31 J.K^{-1}.mol^{-1}$

Từ đó $T = 1832$ K : phản ứng tự duy trì.

3) Gọi z là lượng SiO_2/mol ZnS. Khi đó :

$\mathscr{C}'^{0}_{phệ} = \mathscr{C}^{0}_{phệ} + z.C_p^0(SiO_2)$

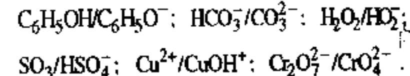
$= (293,31 + z.72,65) J.K^{-1}mol^{-1}$

z có giá trị max khi :

$$\int_{298}^{1350} C_{p,hệ}(T)dT + \Delta_r H^0(1350K) = 0$$

$$\tau_{min} = 100.\frac{M(ZnS)}{M(ZnS) + z_{max}.M(SiO_2)} = 4,63g$$

8.1.1) $HCOOH/HCOO^-$; NH_4^+/NH_3;



$C_6H_5OH/C_6H_5O^-$; HCO_3^-/CO_3^{2-}; H_2O_2/HO_2^-;

SO_3/HSO_4^-; $Cu^{2+}/CuOH^+$; $Cr_2O_7^{2-}/CrO_4^{2-}$.

Với axit HA: $HA \rightleftarrows A^- + H^+$

Với Cu^{2+}: $Cu^{2+} + H_2O \rightleftarrows CuOH^+ + H^+$

Với SO_3: $SO_3 + H_2O \rightleftarrows HSO_4^- + H^+$

Với $Cr_2O_7^{2-}$: $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$

2) $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$; CH_3COOH/CH_3COO^- ;

CH_3OH/CH_3O^- ; $HC_2O_4^-/C_2O_4^{2-}$;

$\overset{+}{N}H_3OH/NH_2OH$.

Với mọi cặp

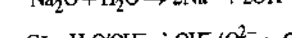
hoặc $B + H^+ \rightleftarrows BH^+$

hoặc $A^- + H^+ \rightleftarrows AH^+$

8.2. 1) $SO_2 + 2H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + H_3O^+$

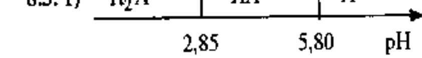
2) $4 Na + O_2 \rightarrow 2Na_2O$

$Na_2O + H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2OH^-$



Cặp H_2O/OH^- và OH^-/O^{2-} : OH^- : lưỡng tính.

8.3. 1)



2) $x = \dfrac{[HA^-]}{[H_2A]} = \dfrac{K_{A1}}{h} = 10^{(pH - pK_{A_1})}$

$x(1,50) = 4,5.10^{-2}$; $x(2,00) = 0,14$; $x(2,85) = 1,0$.

$x(3,50) = 4,5$; $x(5,00) = 141$.

3) $y = \dfrac{[A^{2-}]}{[HA^-]} = \dfrac{K_{A_2}}{h} = 10^{(pH - pK_{A_2})}$

$y = (3,50) = 5.10^{-3}$; $y(5,00) = 0,16$; $y(5,80) = 1,0$;

$y(6,5) = 5,0$; $y(8,00) = 158$

4) $\%(HA^-).\left(\dfrac{1}{x} + 1 + y\right) = 100$;

Theo % : $\%(H_2A) + \%(HA^-) + \%(A^{2-}) = 100$;

từ đó $\%(H_2A) \approx 18,2$; $\%(HA^-) \approx 81,4$;

$\%(A^{2-}) = 0,4$.

8.4. 1) ① : H_3A ; ② H_2A^- ; ③ HA^{2-} ; ④ A^{3-}.

2) $pK_{A_1} = 3,1$; $pK_{A_2} = 4,8$; $pK_{A_3} = 6,4$.

3. a) $C = 2,00.10^{-2} mol.L^{-1}$.

b) ở pH = 4,5 :

$\%H_3A = 2$, từ đó $[H_3A] = 4,0.10^{-4} mol.L^{-1}$;

$\%H_2A^- = 61$, từ đó $[H_2A^-] = 1,2.10^{-2} mol.L^{-1}$;

$\%HA^{2-} = 36$, từ đó $[HA^{2-}] = 7,2.10^{-3} mol.L^{-1}$;

$\%A^{3-} = 1,0$, từ đó $[A^{3-}] = 2,0.10^{-4} mol.L^{-1}$.

8.5.1) ① H_4Y ; ② H_3Y^- ; ③ H_2Y^{2-} ; ④ HY^{3-} ; ⑤ Y^{4-}.

2) $pK_{A_1} = 2,0$; $pK_{A_2} = 2,8$; $pK_{A_3} = 6,2$; $pK_{A_4} = 10,3$.

3) pH ≈ 11,3 ; do những đồ thị khác, nếu $[Y^{4-}] > 0,9c$, khi đó $\dfrac{[Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} = 9$ và

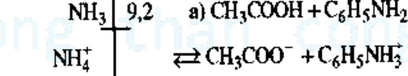
$pH = pK_{A_4} + lg9$.

8.6.1) (thang pH)

	pH
NH_3	9,2
NH_4^+	
CH_3COO^-	4,75
CH_3COOH	
$C_6H_5NH_2$	4,5
$C_6H_5NH_3^+$	
NO_2^-	3,3

2)

a) $CH_3COOH + C_6H_5NH_2$



$\rightleftarrows CH_3COO^- + C_6H_5NH_3^+$

(b) $NH_4^+ + NO_2^-$

$\rightleftarrows NH_3 + HNO_2$

(c) $NH_4^+ + C_6H_5NH_2$

$\rightleftarrows NH_3 + C_6H_5NH_3^+$

2) $K^o(a) = 0,56$;

$K^o(b) = 1,3.10^{-6}$;

$K^o(c) = 2,0.10^{-5}$

8.7. 1)

HNO_2	3,8	NO_2^-
$HCOOH$	3,3	$HCOO^-$ pH

2) (1) $HNO_2 + HCOO^- \rightleftharpoons NO_2^- + HCOOH$

$K_1^o = 3,2$

3) (1) $HNO_2 + HCOO^- \rightleftharpoons NO_2^- + HCOOH$

c. đưa vào

($mol.L^{-1}$) 0,200 0,320 - -

c. sau (1)

($mol.L^{-1}$) $(0,200 - \xi_v)$ $(0,320 - \xi_v)$ ξ_v ξ_v

$$K_1^o = \frac{\xi_v^2}{(+0,2 - \xi_v)(0,32 - \xi_v)};$$

từ đó $\xi_v \approx 0,115 mol.L^{-1}$.

3) (2) $HCOOH + HCOO^- \rightleftharpoons HCOO^- + HCOOH$

$K_2^o = 1$

(3) $HNO_2 + NO_2^- \rightleftharpoons NO_2^- + HNO_2$

$K_3^o = 1$

(4) $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$

$K_4^o = 10^{-3,3}$

(5) $HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^-$

$K_5^o = 10^{-3,8}$

(6) $HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^-$

$K_6^o = 10^{-10,2}$

(7) $NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^-$

$K_7^o = 10^{-10,7}$

Không có phản ứng nào làm thành phần hệ thay đổi đáng kể, từ đó :

$[NO_2^-] = [HCOOH] = 0,115 mol.L^{-1}$;

$[HCOO^-] = 0,205 mol.L^{-1}$; $[HNO_2] = 8,5.10^{-2} mol.L^{-1}$;

pH ≈ 4,05 .

8.8.1) Xem bài giảng §3.2.

$pK_{d_i} = \log\beta_i - \log\beta_{i-1}$ $(i > 1)$

$pK_{d_1} = 6,0$; $pK_{d_2} = 4,7$; $pK_{d_3} = 3$; $pK_{d_4} = 2,4$

2)

$[FeF_4]^-$	$[FeF_3]$	$[FeF_2]^+$	$[FeF]^{2+}$	Fe^{3+}
2,4	3	4,7	6	pF

3. a) pF = 4,1; $[FeF_2]^+$ ưu thế.

b) $[F^-] = 3,5.10^{-3} mol.L^{-1}$, pF = 2,46 : $[FeF_3]$ ưu thế.

8.9.1a) Co^{3+} có $24e^-$ mà $6e^-$ ở ngoại vi : do liên kết với 6 ligan NH_3, nó nhận $12e^-$ do đó thỏa mãn quy tắc 18 electron.

b) Cấu trúc bát diện đều

2) ① $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; ② $[Co(NH_3)_5]^{3+}$; ③ $[Co(NH_3)_4]^{3+}$; ④ $[Co(NH_3)_3]^{3+}$; ⑤ $[Co(NH_3)_2]^{3+}$; ⑥ $[Co(NH_3)]^{3+}$; ⑦ Co^{2+}.

3) Ở giao điểm của đường ML_i và đường ML_{i-1}. đọc $\lg K_{fi}$

$\lg K_{f_6} = 4,3$; $\lg K_{f_5} = 5,2$; $\lg K_{f_4} = 5,5$;

$\lg K_{f_3} = 5,8$; $\lg K_{f_2} = 6,8$; $\lg K_{f_1} = 7,2$;

$\beta_6 = 10^{34,8}$; $\beta_5 = 10^{30,5}$; $\beta_4 = 10^{25,3}$;

$\beta_3 = 10^{19,8}$; $\beta_2 = 10^{14}$; $\beta_1 = 10^{7,2}$

4)

	% ML	% ML_2	% ML_3	% ML_4	% ML_5	% ML_6
pNH$_3$ = 5	–	3	12	32	47	6
pNH$_3$ ≈ 3,5	–	–	–	–	12	88

8.10.1) HgI_2 ít tan hơn PbI_2

2.a) ②%Hg^{2+} : ①%Pb^{2+}

b) • Ở B, HgI_2 kết tủa :

$pI = 3,6$; $[I^-] = 2,5.10^{-14}$ mol.L^{-1}

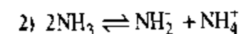
; $K_s(HgI_2) = [Hg^{2+}][I^-]^2 = 6,25.10^{-29}$; $pK_s = 28,2$

• Ở A, PbI_2 kết tủa : $pI = 3,6$; $[I^-] = 2,5.10^{-4}$ mol.L^{-1}

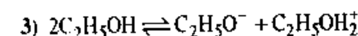
$K_s(PbI_2) = [Pb^{2+}][I^-]^2 = 6,25.10^{-9}$; $pK'_s = 8,2$

c) $PbI_2 + Hg^{2+} \rightleftharpoons HgI_2 + Pb^{2+}$ $K^0 = K'_s / K_s = 10^{20}$

8.11.1) Xem bài giảng §2


2) $2NH_3 \rightleftharpoons NH_2^- + NH_4^+$

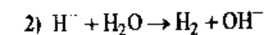
$K_{am} = [NH_2^-].[NH_4^+]$; $pH = -\lg[NH_4^+]$

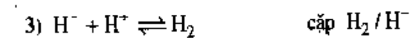

3) $2C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5O^- + C_2H_5OH_2^+$

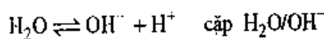
$K_{et} = [C_2H_5O^-].[C_2H_5OH_2^+]$;

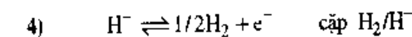
$pH = -\lg[C_2H_5OH_2^+]$

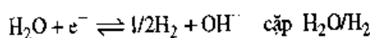
8.12.1) $\overline{H}^{\ominus}$


2) $H^- + H_2O \rightarrow H_2 + OH^-$

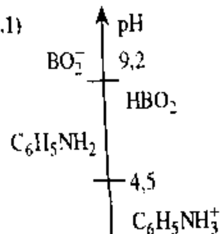

3) $H^- + H^+ \rightleftharpoons H_2$ cặp H_2/H^-

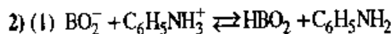

$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ cặp H_2O/OH^-


4) $H^- \rightleftharpoons 1/2H_2 + e^-$ cặp H_2/H^-

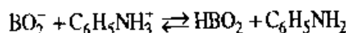

$H_2O + e^- \rightleftharpoons 1/2H_2 + OH^-$ cặp H_2O/H_2

8.13.1)




2) (1) $BO_2^- + C_6H_5NH_3^+ \rightleftharpoons HBO_2 + C_6H_5NH_2$

$K_1^o = 5,0.10^4$: phản ứng định lượng


$BO_2^- + C_6H_5NH_3^+ \rightleftharpoons HBO_2 + C_6H_5NH_2$

c. đưa vào (mol.L^{-1})

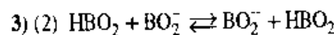
0,150 0,100 – –.

c) sau (1) (mol.L^{-1})

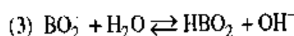
0,050 ε 0,100 0,100

$$[C_6H_5NH_3^+] = \frac{[HBO_2][C_6H_5NH_2]}{K_1^o.[BO_2^-]}$$

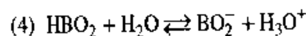
$= 4,0.10^{-6}$ mol.L^{-1}


3) (2) $HBO_2 + BO_2^- \rightleftharpoons BO_2^- + HBO_2$

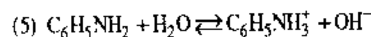
$K_2^o = 1,0$


(3) $BO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HBO_2 + OH^-$

$K_3^o = 10^{-4,8}$

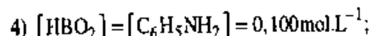

(4) $HBO_2 + H_2O \rightleftharpoons BO_2^- + H_3O^+$

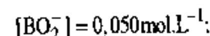
$K_4^o = 10^{-9,2}$

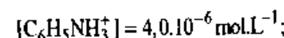

(5) $C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$

$K_5^o = 10^{-9,5}$

Không có phản ứng nào làm hệ thay đổi đáng kể

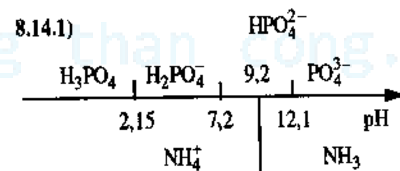

4) $[HBO_2] = [C_6H_5NH_2] = 0,100$ mol.L^{-1};

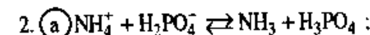

$[BO_2^-] = 0,050$ mol.L^{-1};


$[C_6H_5NH_3^+] = 4,0.10^{-6}$ mol.L^{-1};

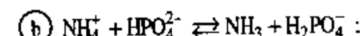
pH = 8,9.

8.14.1)

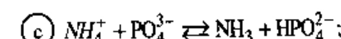



2. ⓐ $NH_4^+ + H_2PO_4^- \rightleftharpoons NH_3 + H_3PO_4$;

$K_{(a)}^o = 8,9.10^{-8}$


ⓑ $NH_4^+ + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons NH_3 + H_2PO_4^-$:

$K_{(b)}^o = 1,0.10^{-2}$


ⓒ $NH_4^+ + PO_4^{3-} \rightleftharpoons NH_3 + HPO_4^{2-}$;

$K_{(c)}^o = 7,9.10^2$

3. a) Các phản ứng có hằng số rõ ràng nhỏ hơn $1,0.10^{-2}$.

b) ⓑ là phản ứng ưu thế.


c) $NH_4^+ + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons NH_3 + H_2PO_4^-$

c. đưa vào (mol.L^{-1})

0,200 0,100 – –

c. cân bằng (mol.L^{-1})

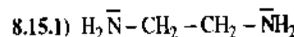
$0,200 - \xi_v$ $0,100 - \xi_v$ ξ_v ξ_v

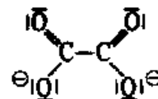
$$K_{(\beta)}^o = \frac{\xi_v^2}{(0,2-\xi_v)(0,1-\xi_v)} \Rightarrow$$

$[NH_3] = [H_2PO_4^-] = \xi_v = 1,27.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

$[NH_4^+] = 1,87.10^{-1}$ mol.L^{-1} ;

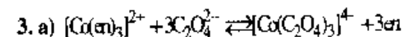
$[HPO_4^{2-}] = 8,7.10^{-2}$ mol.L^{-1}; pH ≈ 8,0


8.15.1) $H_2\overline{N} - CH_2 - CH_2 - \overline{N}H_2$

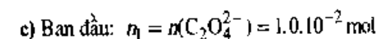


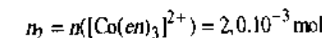
là những ligan hai liên kết; vậy các phức có số phối trí là 6.

2) Cấu trúc bát diện $H.24$: $[Ni(en)_3]^{2+}$; chúng là chiral (vẽ cấu trúc để kiểm chứng).

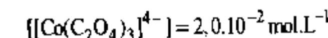

3. a) $[Co(en)_3]^{2+} + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Co(C_2O_4)_3]^{4-} + 3en$

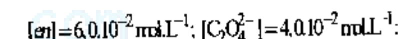
b) hằng số $K^0 = \beta_3 / \beta'_3 = 2,0.10^5$: phản ứng là định lượng.

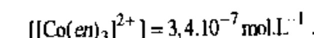

c) Ban đầu: $n_1 = n(C_2O_4^{2-}) = 1,0.10^{-2}$ mol


$n_2 = n([Co(en)_3]^{2+}) = 2,0.10^{-3}$ mol

$n_1 > 3n_2$; phức $[Co(en)_3]^{2+}$ bị chuyển hóa hoàn toàn.


$[[Co(C_2O_4)_3]^{4-}] = 2,0.10^{-2}$ mol.L^{-1}

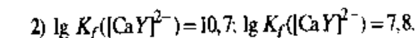

$[en] = 6,0.10^{-2}$ mol.L^{-1}; $[C_2O_4^{2-}] = 4,0.10^{-2}$ mol.L^{-1};


$[[Co(en)_3]^{2+}] = 3,4.10^{-7}$ mol.L^{-1}.

8.16. 1) vì $[CaY]^{2-}$ bền hơn $[BaY]^{2-}$, $[CaY]^{2-}$ xuất hiện khi pY có giá trị lớn, do đó:


①: %$[BaY]^{2-}$; ②: %Ba^{2+} ; ③: %Ca^{2+} ;

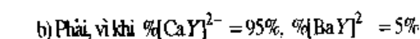

④%$[CaY]^{2-}$.

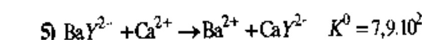

2) $\lg K_f([CaY]^{2-}) = 10,7$; $\lg K_f([CaY]^{2-}) = 7,8$.


3) • Với pY = 7 : $[BaY]^{2-}$ và $[CaY]^{2-}$:


• với pY = 10 : Ba^{2+} và $[CaY]^{2-}$.


4.a) Ca^{2+}


b) Phải, vì khi %$[CaY]^{2-}$ = 95%, %$[BaY]^{2-}$ = 5%


5) $BaY^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow Ba^{2+} + CaY^{2-}$ $K^0 = 7,9.10^2$

$[Ba^{2+}] + [[CaY]^{2-}] = 1,0.10^{-2}\ mol.L^{-1}$

$[Ca^{2+}] = 5,0.10^{-3} mol.L^{-1}$;

$[[BaY]^{2-}] = 2,5.10^{-5} mol.L^{-1}$

8.17. 1) $pK_{d_1} = \lg \beta_1 = 3,5$; $K_{d_1} = 3,2.10^{-4}$;

$pK_{d_2} = \lg \beta_2 - \lg \beta_1 = 4,9$; $K_{d_2} = 1,3.10^{-5}$.

2) Giản đồ trên trục p*gly*: phía trên trục: $[Ag(gly)]$ | 4,9 | Ag^+; phía dưới trục: $[Ag(gly)_2]^-$ | 3,5 | $[Ag(gly)]$ → p*gly*

3) $[Ag(gly)]$ có hai miền cách biệt nên:

$$2[Ag(gly)] \rightleftarrows Ag^+ + [Ag(gly)_2]^-$$

$K^o = K_{d_1} / K_{d_2} = 25$

8.18. 1) $Hg^{2+} + 4SCN^- \rightleftarrows [Hg(SCN)_4]^{2-}$

$$\beta_4 = 10^{21.7}$$

$$Hg^{2+} + 4CN^- \rightleftarrows [Hg(CN)_4]^{2-}$$

$$\beta_4' = 10^{42.5}$$

2) $$Hg^{2+} + 4SCN^- \rightarrow [Hg(SCN)_4]^{2-}$$

c đưa vào $(mol.L^{-1})$

$5,0.10^{-3}$ $2,5.10^{-2}$

c cân bằng $(mol.L^{-1})$

ε 5.10^{-3} 5.10^{-3}

$[SCN^-] = 5,0.10^{-3} mol.L^{-1}$;

$[[Hg(SCN)_4]^{2-}] = 5,0.10^{-3} mol.L^{-1}$.

$[Hg^{2+}] = 1,6.10^{-15} mol.L^{-1}$.

3) $[Hg(SCN)_4]^{2-} + 4CN^- \rightleftarrows [Hg(CN)_4]^{2-} + 4SCN^-$

$K = \dfrac{\beta_4'}{\beta_4} = 6,3.10^{20}$: định lượng

$[Hg(SCN)_4]^{2-} + 4CN^- \rightleftarrows [Hg(CN)_4]^{2-} + 4SCN^-$

c. đưa vào $(mol.L^{-1})$

$2,5.10^{-3}$ $2,5.10^{-2}$ – $2,5.10^{-3}$

c cân bằng $(mol.L^{-1})$

ε $1,5.10^{-2}$ $2,5.10^{-3}$ $1,25.10^{-2}$

từ đó $[[Hg(CN)_4]^{2-}] = 2,5.10^{-3} mol.L^{-1}$;

$[SCN^-] = 1,25.10^{-2} mol.L^{-1}$;

$[CN^-] = 1,5.10^{-2} mol.L^{-1}$; $[[Hg(SCN)_4]^{2-}] \approx 0$

$(\varepsilon = 1,9.10^{-24} mol.L^{-1})$

8.19. 1) $Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$

c đưa vào $(mol.L^{-1})$

$8,0.10^{-3}$ $3,0.10^{-2}$ –

c cân bằng $(mol.L^{-1})$

ε $1,4.10^{-2}$ $8,0.10^{-3}$

$[Ag^+] = \varepsilon = 1,3.10^{-12} mol.L^{-1}$;

$[S_2O_3^{2-}] = 1,4.10^{-2} mol.L^{-1}$;

$[[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}] = 8,0.10^{-3} mol.L^{-1}$.

2) • Hg^{2+} phản ứng trước tiên với $S_2O_3^{2-}$ dư:

$$Hg^{2+} + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows [Hg(S_2O_3)_2]^{2-}$$

c đưa vào $(mol.L^{-1})$

$2,0.10^{-2}$ $7,0.10^{-3}$ –

c cân bằng $(mol.L^{-1})$

$1,65.10^{-2}$ ε' $3,5.10^{-3}$

• Hg^{2+} sau đó phản ứng với phức $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ theo phản ứng có $K^0 = \beta_2' / \beta_2 = 10^{13,5}$

$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Hg^{2+} \rightleftarrows [Hg(S_2O_3)_2]^{2-} + Ag^+$

c đưa vào $(mol.L^{-1})$

$4,0.10^{-3}$ $1,65.10^{-2}$ $3,5.10^{-3}$

c cân bằng $(mol.L^{-1})$

ε'' $1,25.10^{-2}$ $7,5.10^{-3}$ $4,0.10^{-3}$

$\varepsilon'' = 7,6.10^{-19} mol.L^{-1}$; từ đó $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \approx 0$;

những nồng độ khác được đọc trong bảng.

8.20. 1) Xem bài giảng §4.1.3.

2.a) $s_o(AgCl) = \sqrt{K_s(AgCl)} = 1,4.10^{-5} mol.L^{-1}$;

$s_o(AgI) = \sqrt{K_s(AgI)} = 7,9.10^{-9} mol.L^{-1}$.

b) Hợp chất có K_s lớn hơn thì tan nhiều hơn.

3.a) $AgCl + I^- \rightleftarrows AgI + Cl^-$

$$K^o = \frac{K_s(AgCl)}{K_s(AgI)} = 3,0.10^6;$$

b) Có thể dự đoán vì hai chất rắn có công thức tương tự AgX (*Xem H.35*)

4.a) $K_s = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 4s^3$

từ đó $s_o(Ag_2CrO_4) = \sqrt[3]{\dfrac{K_s(Ag_2CrO_4)}{4}}$

$$= 7,3.10^{-5} mol.L^{-1}$$

b) $K_s(AgCl) > K_s(Ag_2CrO_4)$ nhưng $s_o(AgCl) < s_o(Ag_2CrO_4)$. Hai hợp chất này không có công thức tương tự (AgX và Ag_2Z): không thể dự đoán.

5. a) $Ag_2CrO_4 + 2Cl^- \rightleftarrows 2AgCl + CrO_4^{2-}$

$$K = \frac{K_s(Ag_2CrO_4)}{(K_s(AgCl))^2} = 4,4.10^7$$

b) Không, vì các công thức không tương tự.

8.21. 1) Theo Van't Hoff:

$$\ln K_e = -\frac{\Delta_r H^o}{R} \times \frac{1}{T} + Cte.$$

Đồ thị $\ln K_e = f(1/T)$ có độ dốc $-\dfrac{\Delta_r H^o}{R}$:

từ đó $\Delta_r H^o = 52\ kJ.mol^{-1}$.

2.a) Theo Van't Hoff,:

$$\ln K_s(318) = \ln K_s(298) - \frac{\Delta_r H^o}{R}\left(\frac{1}{318} - \frac{1}{298}\right)$$

từ đó $pK_s(18) = 7,47$.

b) $s = \left(\dfrac{K_s}{4}\right)^{1/3}$: • ở 25°C $s = 1,3.10^{-3} mol.L^{-1}$;

• ở 45°C $s = 2,0.10^{-3} mol.L^{-1}$.

Độ tan tăng theo nhiệt độ, phù hợp với tính thu nhiệt của sự hòa tan này.

9.1. ClO^-: $|\overline{Cl}| - \overline{O}|^{\ominus}$ s.o. (Cl) = + I

ClO_3^-: (cấu trúc Lewis: Cl liên kết đôi với hai O, liên kết đơn với $\overline{O}|^{\ominus}$) s.o. (Cl) = + V

NO_2^-: $^{\ominus}|\overline{O} - \overline{N} = O\rangle$ s.o. (N) = + III

NO_3^-: $^{\ominus}|\overline{O}|$, $N^{\oplus} - \overline{O}|^{\ominus}$, $|O=$ s.o. (N) = + V

MnO_4^-: (Mn liên kết đôi với ba O, liên kết đơn với $|\overline{O}|^{\ominus}$) s.o. (Mn) = + VII

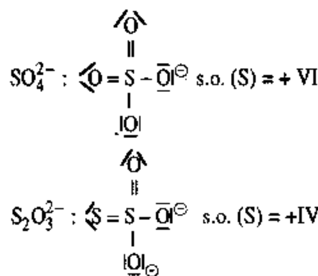
MnO_4^{2-}: (Mn liên kết đôi với hai O, liên kết đơn với hai $|\overline{O}|^{\ominus}$) s.o. (Mn) = + VI

PO_4^{3-}: $\langle O = P - \overline{O}|^{\ominus}$ (P liên kết đơn với hai $|\overline{O}|^{\ominus}$ khác) s.o. (P) = + V

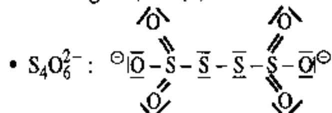
Trong những hợp chất này: s.o.(O) = – II

9.2. SO_2: $\langle O = \overline{S} = O\rangle$ s.o. (S) = + IV

SO_3: (S liên kết đôi với ba O) $S = O\rangle$ s.o. (S) = + VI

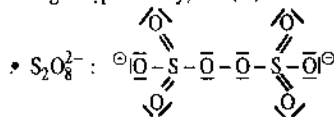


với S trung tâm; s.o. (S) = 0 với S khác.

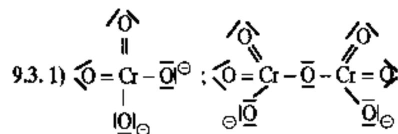
• 

$s.o.(S) = 0$ đối với hai nguyên tử trung tâm; $s.o.(S) = +V$ đối với hai nguyên tử liên kết với nguyên tử oxi.

Trong 5 hợp chất này, s.o. (O) = –II.

• 

s.o. (S) = +VI ; s.o. (O) = –I với nguyên tử trung tâm ; s.o. (O) = –II với những nguyên tử khác.

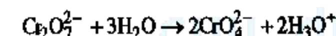
9.3. 1) 

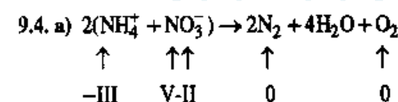
s.o. (Cr) = + VI   s.o. (Cr) = + VI

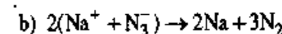
2) • $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ cặp oxi hóa - khử :

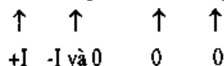

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H_3O^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 21H_2O$$

• $Cr_2O_7^{2-}/Cr_2O_4^{2-}$ cặp axit/bazơ

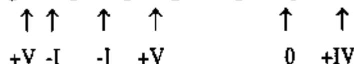

$$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 2H_3O^+$$

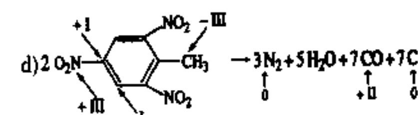
9.4. 
a) $2(NH_4^+ + NO_3^-) \rightarrow 2N_2 + 4H_2O + O_2$
–III   V-II   0   0


b) $2(Na^+ + N_3^-) \rightarrow 2Na + 3N_2$

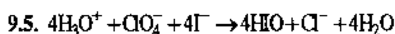

+I   -I và 0   0   0

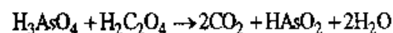

c) $O_2NOCH_2 - CH_2ONO_2 \rightarrow 2H_2O + N_2 + 2CO_2$

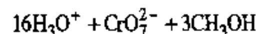

+V -I   -I   +V   0   +IV

d) 

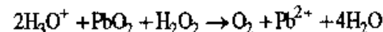
Trong mỗi phản ứng, ít nhất một nguyên tố có s.o. thay đổi; mọi phản ứng đều là phản ứng oxihóa - khử.

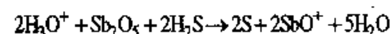
9.5. 
$$4H_3O^+ + ClO_4^- + 4I^- \rightarrow 4HIO + Cl^- + 4H_2O$$

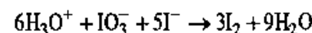

$$H_3AsO_4 + H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + HAsO_2 + 2H_2O$$

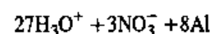

$$16H_3O^+ + CrO_7^{2-} + 3CH_3OH$$


$$\rightarrow 4Cr^{3+} + 3HCOOH + 27H_2O$$


$$2H_3O^+ + PbO_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + Pb^{2+} + 4H_2O$$

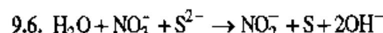

$$2H_3O^+ + Sb_2O_5 + 2H_2S \rightarrow 2S + 2SbO^+ + 5H_2O$$

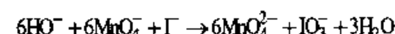

$$6H_3O^+ + IO_3^- + 5I^- \rightarrow 3I_2 + 9H_2O$$


$$27H_3O^+ + 3NO_3^- + 8Al$$

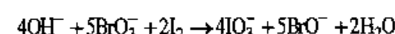

$$\rightarrow 3NH_3 + 8AL^{3+} + 36H_2O$$

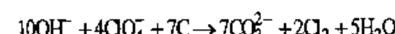

$$3F_2 + 9H_2O \rightarrow 6F^- + O_3 + 6H_3O^+$$

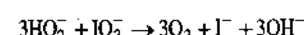
9.6. 
$$H_2O + NO_3^- + S^{2-} \rightarrow NO_2^- + S + 2OH^-$$

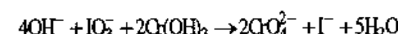

$$6HO^- + 6MnO_4^- + I^- \rightarrow 6MnO_4^{2-} + IO_3^- + 3H_2O$$

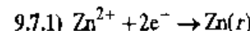

$$H_2O + ClO^- + 2Fe(OH)_2 \rightarrow Cl^- + 2Fe(OH)_3$$

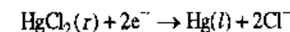

$$4OH^- + 5BrO_3^- + 2I_2 \rightarrow 4IO_3^- + 5BrO^- + 2H_2O$$

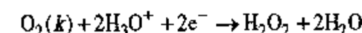

$$10OH^- + 4ClO_4^- + 7C \rightarrow 7CO_3^{2-} + 2Cl_2 + 5H_2O$$

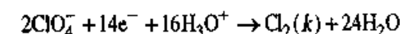

$$3HO_2^- + IO_3^- \rightarrow 3O_2 + I^- + 3OH^-$$

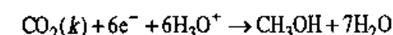

$$4OH^- + IO_3^- + 2Cr(OH)_3 \rightarrow 2CrO_4^{2-} + I^- + 5H_2O$$

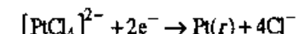
9.7.1) 
$$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn(r)$$

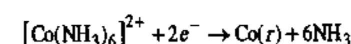

$$HgCl_2(r) + 2e^- \rightarrow Hg(l) + 2Cl^-$$

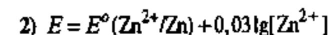

$$O_2(k) + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2H_2O$$


$$2ClO_4^- + 14e^- + 16H_3O^+ \rightarrow Cl_2(k) + 24H_2O$$

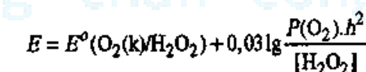

$$CO_2(k) + 6e^- + 6H_3O^+ \rightarrow CH_3OH + 7H_2O$$

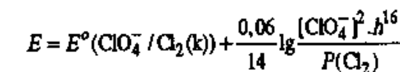

$$[PtCl_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow Pt(r) + 4Cl^-$$

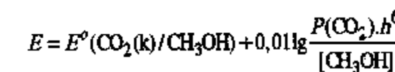

$$[Co(NH_3)_6]^{2+} + 2e^- \rightarrow Co(r) + 6NH_3$$

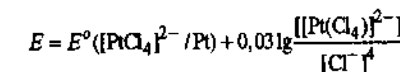
2) 
$$E = E^o(Zn^{2+}/Zn) + 0,03\lg[Zn^{2+}]$$

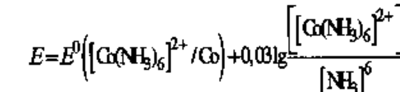

$$E = E^o(HgCl_2/Hg(l)) - 0,06\lg[Cl^-]$$

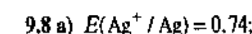

$$E = E^o(O_2(k)/H_2O_2) + 0,03\lg\frac{P(O_2).h^2}{[H_2O_2]}$$

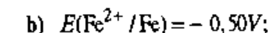

$$E = E^o(ClO_4^-/Cl_2(k)) + \frac{0,06}{14}\lg\frac{[ClO_4^-]^2.h^{16}}{P(Cl_2)}$$

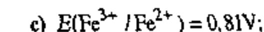

$$E = E^o(CO_2(k)/CH_3OH) + 0,01\lg\frac{P(CO_2).h^6}{[CH_3OH]}$$

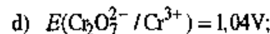

$$E = E^o([PtCl_4]^{2-}/Pt) + 0,03\lg\frac{[[Pt(Cl_4)]^{2-}]}{[Cl^-]^4}$$

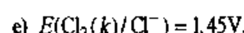

$$E = E^0\left([Co(NH_3)_6]^{2+}/Co\right) + 0,03\lg\frac{\left[[Co(NH_3)_6]^{2+}\right]}{[NH_3]^6}$$

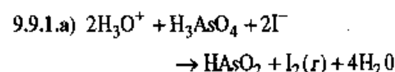
9.8 
a) $E(Ag^+/Ag) = 0,74;$

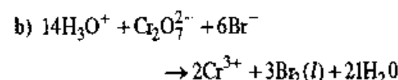

b) $E(Fe^{2+}/Fe) = -0,50V;$

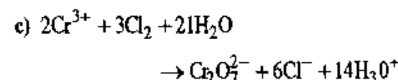

c) $E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,81V;$

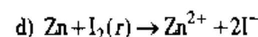

d) $E(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,04V;$

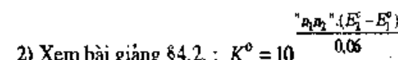

e) $E(Cl_2(k)/Cl^-) = 1,45V.$

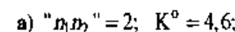
9.9.1. 
a) $2H_3O^+ + H_3AsO_4 + 2I^-$
$$\rightarrow HAsO_2 + I_2(r) + 4H_20$$

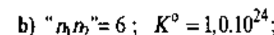

b) $14H_3O^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6Br^-$
$$\rightarrow 2Cr^{3+} + 3Br_2(l) + 21H_20$$

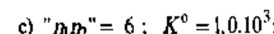

c) $2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 21H_2O$
$$\rightarrow Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H_30^+$$

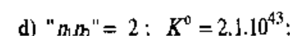

d) $Zn + I_2(r) \rightarrow Zn^{2+} + 2I^-$


2) Xem bài giảng §4.2. : $K^o = 10^{\frac{"n_1n_2".(E_2^o - E_1^o)}{0,06}}$


a) $"n_1n_2" = 2;\ K^o = 4,6;$

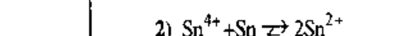

b) $"n_1n_2" = 6;\ K^o = 1,0.10^{24};$


c) $"n_1n_2" = 6;\ K^o = 1,0.10^3;$


d) $"n_1n_2" = 2;\ K^o = 2,1.10^{43};$

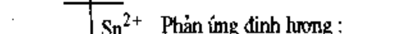
9.10. 

1) Không có sự phân hóa Sn^{2+}

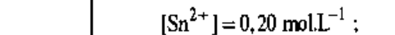

2) $Sn^{4+} + Sn \rightleftarrows 2Sn^{2+}$

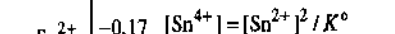


$K^o = 4,6.10^9$



Phản ứng định lượng :

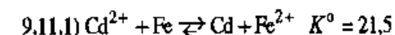

$[Sn^{2+}] = 0,20\ mol.L^{-1}$;

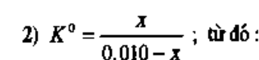


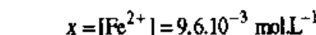
$[Sn^{4+}] = [Sn^{2+}]^2/K^o$



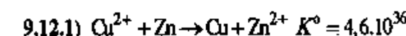
$= 8,7.10^{-12}\ mol.L^{-1}.$

9.11.1) 
$Cd^{2+} + Fe \rightleftarrows Cd + Fe^{2+}\quad K^o = 21,5$

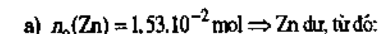
2) 
$K^o = \frac{x}{0,010 - x}$; từ đó :

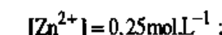

$x = [Fe^{2+}] = 9,6.10^{-3}\ mol.L^{-1}$

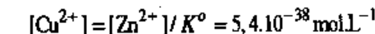

và $[Cd^{2+}] = 4,0.10^{-4}\ mol.L^{-1}.$

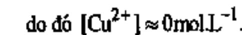
9.12.1) 
$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}\quad K^o = 4,6.10^{36}$

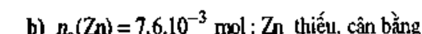
2) 
$n_o(Cu^{2+}) = 1,25.10^{-2} mol.$


a) $n_o(Zn) = 1,53.10^{-2} mol \Rightarrow$ Zn dư, từ đó:

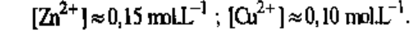

$[Zn^{2+}] = 0,25 mol.L^{-1}$;

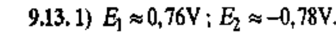

$[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}]/K^o = 5,4.10^{-38} mol.L^{-1}$

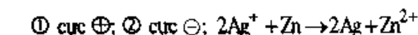

do đó $[Cu^{2+}] \approx 0 mol.L^{-1}.$

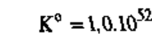

b) $n_o(Zn) = 7,6.10^{-3}$ mol : Zn thiếu, cân bằng


không đạt được nhưng tất cả Zn bị tiêu thụ


$[Zn^{2+}] \approx 0,15\ mol.L^{-1}$; $[Cu^{2+}] \approx 0,10\ mol.L^{-1}.$

9.13.1) 
$E_1 \approx 0,76V$; $E_2 \approx -0,78V.$


① cực ⊕; ② cực ⊖; $2Ag^+ + Zn \rightarrow 2Ag + Zn^{2+}$


$K^o = 1,0.10^{52}$

2) $[Zn^{2+}] = 0,39\ mol.L^{-1}$;

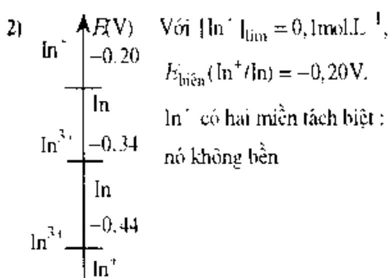
$[Ag^+] = ([Zn^{2+}/K°])^{1/2} = 6,2.10^{-27}\ mol.L^{-1}$;

do đó : $[Ag^+] \approx 0\ mol.L^{-1}$;

9.14.1) $E°(In^{3+}/In) = \dfrac{2E°(In^{3+}/In^+) + E°(In^+/In)}{3} = -0,34V$

2) Với $[In^+]_{lim} = 0,1 mol.L^{-1}$, $E_{biên}(In^+/In) = -0,20V$.

In^+ có hai miền tách biệt : nó không bền

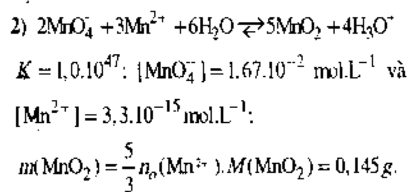




3) $3In^+ \rightarrow In^{3+} + 2In$ $K° = 1,0.10^{10}$.

9.15.1) $E°(MnO_4^-/Mn^{2+})$

$= \dfrac{3E°(MnO_4^-/MnO_2) + 2E°(MnO_2/Mn^{2+})}{5} = 1,51V$



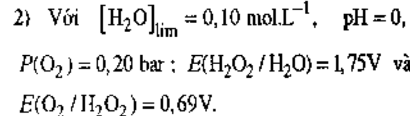
2) $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 6H_2O \rightleftarrows 5MnO_2 + 4H_3O^+$

$K = 1,0.10^{47}$; $[MnO_4^-] = 1,67.10^{-2}\ mol.L^{-1}$ và $[Mn^{2+}] = 3,3.10^{-15} mol.L^{-1}$;

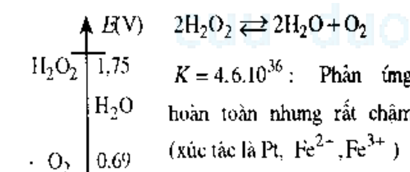
$m(MnO_2) = \dfrac{5}{3} n_o(Mn^{2+}).M(MnO_2) = 0,145g$.

9.16.1)

$$E°(H_2O_2/H_2O) = \dfrac{4E°(O_2/H_2O) - 2E°(O_2/H_2O_2)}{2} = 1,78V$$

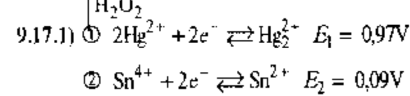


2) Với $[H_2O]_{lim} = 0,10\ mol.L^{-1}$, $pH = 0$, $P(O_2) = 0,20$ bar ; $E(H_2O_2/H_2O) = 1,75V$ và $E(O_2/H_2O_2) = 0,69V$.



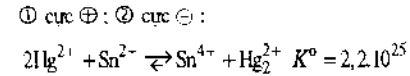
$2H_2O_2 \rightleftarrows 2H_2O + O_2$

$K = 4,6.10^{36}$: Phản ứng hoàn toàn nhưng rất chậm (xúc tác là Pt, Fe^{2+}, Fe^{3+})



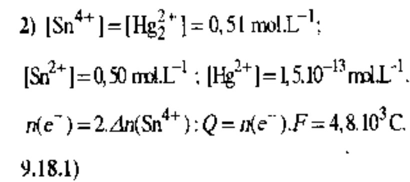
9.17.1) ① $2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Hg_2^{2+}$ $E_1 = 0,97V$

② $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftarrows Sn^{2+}$ $E_2 = 0,09V$



① cực ⊕ ; ② cực ⊖ :

$2Hg^{2+} + Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + Hg_2^{2+}$ $K° = 2,2.10^{25}$

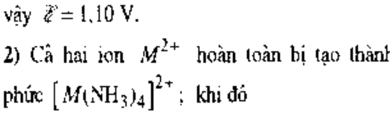


2) $[Sn^{4+}] = [Hg_2^{2+}] = 0,51\ mol.L^{-1}$;

$[Sn^{2+}] = 0,50\ mol.L^{-1}$; $[Hg^{2+}] = 1,5.10^{-13} mol.L^{-1}$.

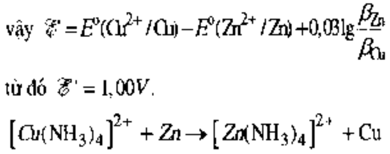
$n(e^-) = 2.\Delta n(Sn^{4+})$; $Q = n(e^-).F = 4,8.10^3 C$.

9.18.1)



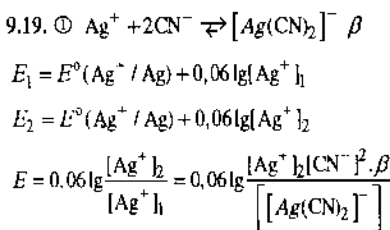
$\mathscr{E} = E°(Cu^{2+}/Cu) - E°(Zn^{2+}/Zn) + 0,03\lg\dfrac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$

vậy $\mathscr{E} = 1,10$ V.



2) Cả hai ion M^{2+} hoàn toàn bị tạo thành phức $[M(NH_3)_4]^{2+}$; khi đó

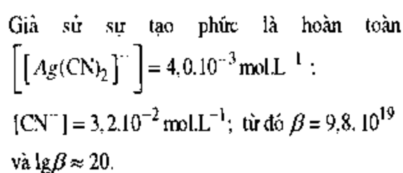
$$[M^{2+}] = \dfrac{[[M(NH_3)_4]^{2+}]}{\beta_M.[NH_3]^4} ;$$



vậy $\mathscr{E}' = E°(Cu^{2+}/Cu) - E°(Zn^{2+}/Zn) + 0,03\lg\dfrac{\beta_{Zn}}{\beta_{Cu}}$

từ đó $\mathscr{E}' = 1,00V$.

$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + Zn \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + Cu$

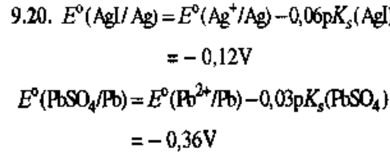


9.19. ① $Ag^+ + 2CN^- \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^-$ β

$E_1 = E°(Ag^+/Ag) + 0,06\lg[Ag^+]_1$

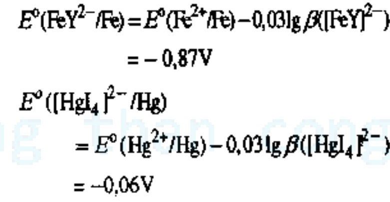
$E_2 = E°(Ag^+/Ag) + 0,06\lg[Ag^+]_2$

$$E = 0,06\lg\dfrac{[Ag^+]_2}{[Ag^+]_1} = 0,06\lg\dfrac{[Ag^+]_2[CN^-]^2.\beta}{[[Ag(CN)_2]^-]}$$



Giả sử sự tạo phức là hoàn toàn $[[Ag(CN)_2]^-] = 4,0.10^{-3} mol.L^{-1}$;

$[CN^-] = 3,2.10^{-2}\ mol.L^{-1}$; từ đó $\beta = 9,8.10^{19}$ và $\lg\beta \approx 20$.



9.20. $E°(AgI/Ag) = E°(Ag^+/Ag) - 0,06pK_s(AgI) = -0,12V$

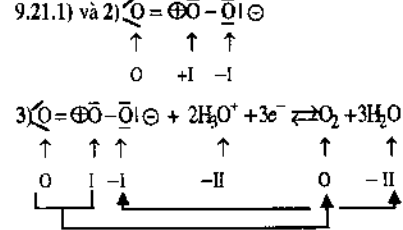
$E°(PbSO_4/Pb) = E°(Pb^{2+}/Pb) - 0,03pK_s(PbSO_4) = -0,36V$

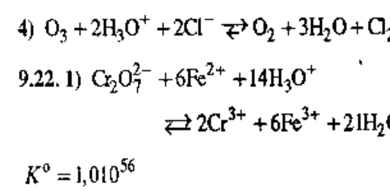
$E°(FeY^{2-}/Fe) = E°(Fe^{2+}/Fe) - 0,03\lg\beta([FeY]^{2-}) = -0,87V$

$E°([HgI_4]^{2-}/Hg)$

$= E°(Hg^{2+}/Hg) - 0,03\lg\beta([HgI_4]^{2-})$

$= -0,06V$

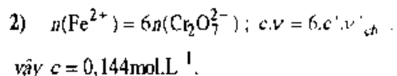




4) $O_3 + 2H_3O^+ + 2Cl^- \rightleftarrows O_2 + 3H_2O + Cl_2$

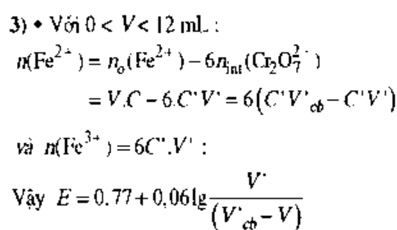
9.22. 1) $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H_3O^+ \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 21H_2O$

$K° = 1,0.10^{56}$



2) $n(Fe^{2+}) = 6n(Cr_2O_7^{2-})$; $c.v = 6.c'.v'_{cb}$

vậy $c = 0,144 mol.L^{-1}$.



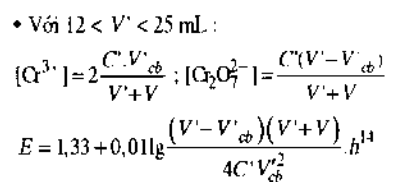
3) • Với $0 < V < 12$ mL :

$n(Fe^{2+}) = n_o(Fe^{2+}) - 6n_{int}(Cr_2O_7^{2-})$

$= V.C - 6.C'V' = 6(C'V'_{cb} - C'V')$

và $n(Fe^{3+}) = 6C'.V'$;

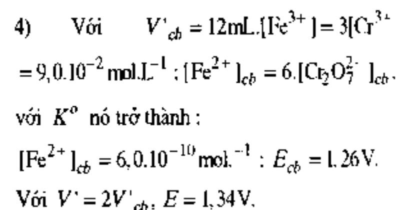
Vậy $E = 0,77 + 0,06\lg\dfrac{V'}{(V'_{cb} - V)}$



• Với $12 < V' < 25$ mL :

$[Cr^{3+}] = 2\dfrac{C'.V'_{cb}}{V'+V}$; $[Cr_2O_7^{2-}] = \dfrac{C'(V' - V'_{cb})}{V'+V}$

$E = 1,33 + 0,01\lg\dfrac{(V' - V'_{cb})(V'+V)}{4C'V'^2_{cb}}.h^{14}$



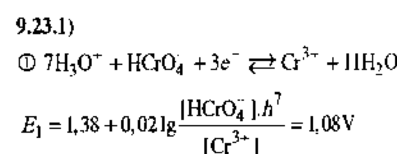
4) Với $V'_{cb} = 12mL.[Fe^{3+}] = 3[Cr^{3+}] = 9,0.10^{-2} mol.L^{-1}$; $[Fe^{2+}]_{cb} = 6.[Cr_2O_7^{2-}]_{cb}$,

với $K°$ nó trở thành :

$[Fe^{2+}]_{cb} = 6,0.10^{-10} mol.L^{-1}$; $E_{cb} = 1,26V$.

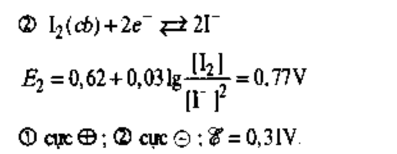
Với $V' = 2V'_{cb}$, $E = 1,34V$.

9.23.1)



① $7H_3O^+ + HCrO_4^- + 3e^- \rightleftarrows Cr^{3+} + 11H_2O$

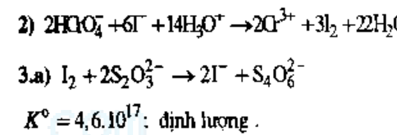
$E_1 = 1,38 + 0,02\lg\dfrac{[HCrO_4^-].h^7}{[Cr^{3+}]} = 1,08V$



② $I_2(cb) + 2e^- \rightleftarrows 2I^-$

$E_2 = 0,62 + 0,03\lg\dfrac{[I_2]}{[I^-]^2} = 0,77V$

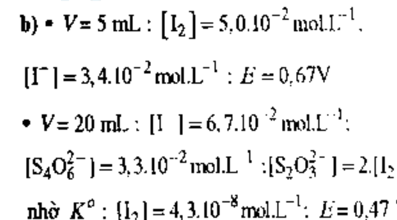
① cực ⊕ ; ② cực ⊖ ; $\mathscr{E} = 0,31V$.



2) $2HCrO_4^- + 6I^- + 14H_3O^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 22H_2O$

3.a) $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

$K° = 4,6.10^{17}$; định lượng .



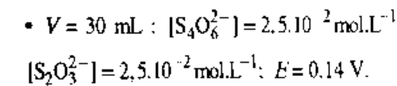
b) • $V = 5$ mL : $[I_2] = 5,0.10^{-2} mol.L^{-1}$,

$[I^-] = 3,4.10^{-2} mol.L^{-1}$; $E = 0,67V$

• $V = 20$ mL : $[I^-] = 6,7.10^{-2} mol.L^{-1}$;

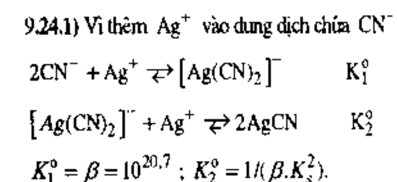
$[S_4O_6^{2-}] = 3,3.10^{-2} mol.L^{-1}$; $[S_2O_3^{2-}] = 2.[I_2]$,

nhờ $K°$: $[I_2] = 4,3.10^{-8} mol.L^{-1}$; $E = 0,47$ V.



• $V = 30$ mL : $[S_4O_6^{2-}] = 2,5.10^{-2} mol.L^{-1}$;

$[S_2O_3^{2-}] = 2,5.10^{-2} mol.L^{-1}$; $E = 0,14$ V.



9.24.1) Vì thêm Ag^+ vào dung dịch chứa CN^- :

$2CN^- + Ag^+ \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^-$ K_1^o

$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ \rightleftarrows 2AgCN$ K_2^o

$K_1^o = \beta = 10^{20,7}$; $K_2^o = 1/(\beta.K_s^2)$.

2) $n_1 = 5,0.10^{-3}$ mol ; $n_2 = 1,0.10^{-2}$ mol.

3) • $0 < n < n_1$: ký hiệu $\mathbb{C} = [Ag(CN)_2]^-$

$[Ag^+] = \dfrac{[\mathbb{C}]}{[CN^-]^2.K_f}$; $[\mathbb{C}] = \dfrac{n}{V}$; $[CN^-] = \dfrac{10^{-2} - 2n}{V}$;

từ đó $E = -0,50 + 0,06\lg\dfrac{n}{(10^{-2} - 2n)^2}$

• $n_1 < n < n_2$

$$[\mathbb{C}] = \left[\left[Ag(CN)_2\right]^-\right] = \frac{10^{-2} - n}{V}$$

và $[Ag^+] = 1/\left([\mathbb{C}].K_2^{o}\right)$;

Từ đó $E = 0,07 - 0,06\lg(10^{-2} - n)$.

• $n > n_2$: $[Ag^+] = \dfrac{n - 10^{-2}}{V}$;

Từ đó $E = 0,86 + 0,06\lg(n - 10^{-2})$.

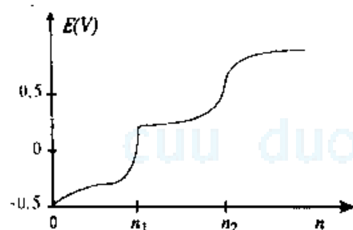
• $n = n_1$: Dùng những biểu thức đã thiết lập cho $[Ag^+]$ và $[CN^-]$, đối với $n < n_1$, có thể tính được n sao cho có kết tủa; tìm được $n \approx 5.10^{-3}$ mol nhưng $n < 5.10^{-3}$ mol.

Với $n = n_1$, có kết tủa và

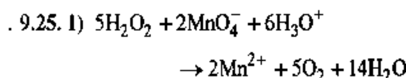
$[Ag^+] = \dfrac{\beta K_s^2}{[\mathbb{C}]} = 1,6.10^{-10}$ mol.L^{-1}; $E = 0,21$V.

• $n = n_2$: $[Ag^+] \approx [\mathbb{C}] = (\beta.K_s^2)^{1/2}$;

$[Ag^+] = 2,8.10^{-6}$ mol.L^{-1}; $E = 0,47V$



9.25. 1) $5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H_3O^+$



$$\rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 14H_2O$$

$K = 2,1.10^{138}$: định lượng.

2) $n_{int}(MnO_4^-) = \dfrac{2}{5}n_0(H_2O_2)$; $C.V_{cb} = \dfrac{2}{5}C_0.V_0$;

từ đó $V_{cb} = 3,6$ mL ; bỏ qua sự pha loãng

3) • $0 < V < V_{cb}$:

$[H_2O_2] = \dfrac{n_0 - 5/2n_{int}(MnO_4^-)}{V} = \dfrac{3,6 - V}{400}$;

$P_{O_2} = 0,2$ bar; $E = 0,74 - 0,03\lg(3,6 - V)$.

• $V > V_{cb}$: $[Mn^{2+}] = \dfrac{2}{5}.\dfrac{n_0}{V} = 3,6.10^{-3}$ mol.L^{-1};

$[MnO_4^-] = 10^{-3}.(v - 3,6)$;

$E = 1,50 + 0,012\lg(v - 3,6)$.

4) $V = V_{cb}$: $[Mn^{2+}] = 3,6.10^{-3}$ mol.L^{-1}; nhờ K^0, tính được : $[MnO_4^-] = 5,7.10^{-22}$ mol.L^{-1};

$E = 1,28$ V.

10.1. 1) F. 2) F. 3) F. 4) F. 5) F. 6) V. 7) V. 8) F. 9) V. 10) F. 11) F. 12) V. 13) V.

10.2. 1) Bậc 1: $[N_2O_5](t) = [N_2O_5]_0.\exp(-k_1.t)$;

2) và 3) $k_1 = \dfrac{\ln 3}{t} = 0,37\ s^{-1}$; $\tau_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k_1} = 1,9\ s$

Không phụ thuộc nồng độ ban đầu

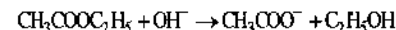
4) $k'_1 = \dfrac{\ln 20}{3} = 1,0\ s^{-1}$; $\ln\left(\dfrac{k_1'}{k_1}\right) = \dfrac{-E}{R}.\left(\dfrac{1}{T'} - \dfrac{1}{T}\right)$

do đó T' = 449 K, nghĩa là $\theta = 176°C$.

10.3. 1) Gọi a và b là bậc riêng phần theo NO và H_2. Hỗn hợp đồng mol của NO và H_2 là hợp thức nên $\tau_{1/2}$ tỉ lệ nghịch với P_0 ở lũy thừa (a + b − 1); vẽ đường $\ln\tau_{1/2} = f(\ln P_0)$; độ dốc của đường thẳng thu được là −2 nên bậc toàn phần của phản ứng là 3.

2) Khi áp suất ban đầu của NO không đổi, v_0 tăng gấp đôi khi áp suất ban đầu của H_2 tăng gấp đôi: $b = 1$. Khi áp suất ban đầu của H_2 không đổi, vẽ $\ln(v_0) = f(\ln P_{NO})_0$: độ dốc $a = 1,99 \approx 2$.

10.4. 1)



$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

Gọi C là nồng độ xút (hoặc este):

$$\frac{1}{C(t)} - \frac{1}{C(0)} = k.t$$

Vì $C(20) = 6,15$ mmol.L^{-1}; $k = 5,6$ mol^{-1}.L.min^{-1}.

2) $C(40) = 3,63$mmol.L^{-1}; $V_{HCl}(40) = 3,63$mL.

$C(0) = 100C(t)$ với $t = 879$ phút.

10.5. 1) Vận tốc phản ứng phụ thuộc T và nồng độ chất phản ứng; để xác định bậc phải phong tỏa T. $P \rightarrow 3P(0)/2$.

2) $n(t) = (n_0 + \xi/2)$. Theo phương trình cân bằng

$\dfrac{P(t)}{P_0} = \dfrac{a + \xi(t)/2}{a}$ vậy $\xi(t) = 2a\left(\dfrac{P(t)}{P_0} - 1\right)$.

3) $a = P(0).\dfrac{V}{R.T} = 41,3$ mmol. Với $t = 60$ phút.

$P = 1,245$ bar, vậy $\xi = 20$ mmol;

$n(N_2O) = 21,3$ mmol; $n(N_2) = 2n(O_2) = 20$ mmol.

4) Độ dốc của tiếp tuyến ở gốc với đường $P(t)$ là 577 Pa.phút^{-1}. Suy ra $d\xi V/dt$ ở thời điểm gốc bằng cách chia kết quả này cho tích $0,5RT \Rightarrow$ vận tốc riêng theo mol.m^{-3}.phút^{-1}

Để có đơn vị thông dụng trong hóa học, chia kết quả cho 10^3 :

$$\left(\frac{d\xi v}{dt}\right)_{t=0} = 0,16\ \text{mmol.L}^{-1}.\text{phút}^{-1}$$

10.6. 1) Ở T và V không đổi, áp suất riêng phần và nồng độ tỉ lệ thuận với nhau:

$-\dfrac{d[C_5H_{12}]}{dt} = k.[C_5H_{12}]^n$ là tương đương

với $-\dfrac{dP_{C_5H_{12}}}{dt} = \dfrac{k}{(R.T)^{n-1}}.\left[P_{C_5H_{12}}\right]^n$

2) Để xác định n, vẽ:

$$\ln\left(\left(-\frac{dP_{C_5H_{12}}}{dt}\right)_{t=0}\right) = f\left(\ln\left((P_{C_5H_{12}})_{t=0}\right)\right)$$

Nếu các điểm khá thẳng hàng thì hệ thức nêu ra được thỏa mãn: độ dốc của đường thẳng cho giá trị $n = 3/2$.

Hệ thức đã nêu tương đương với:

$$-\frac{d[C_5H_{12}]}{dt} = A.\exp\left(\frac{-E}{R.T}\right).[C_5H_{12}]^n$$

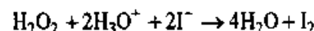
Vì $[C_5H_{12}]_{t=0}$ không đổi, hệ thức đã nêu đã được kiểm chứng vì đường $\ln(v_0) = f(1/T)$ là thẳng có độ dốc là $-E/R$: tọa độ gốc cho phép tính A.

$E = 206$ kJ.mol^{-1} và $A = 1,3.10^{11}$(mol.L^{-1})$^{-1/2}$.s^{-1}

10.7. 1) $C(t) = \dfrac{C_0V_0}{V_0 + d.t}$; $\left(\dfrac{dC}{dt}\right) = \dfrac{-d.C_0.V_0}{(V_0 + d.t)^2}$

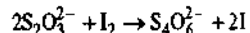
2) Không; $\dfrac{1}{(V_0 + d.t)}\left(\dfrac{dn(Cu^{2+})}{dt}\right) = 0$.

10.8. 1) Phản ứng tự nhiên (1):



$$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2I^- \rightarrow 4H_2O + I_2$$

2) Phản ứng tự nhiên (2)



$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

3) Dung dịch là nơi xảy ra (1) và (2): khi còn có $S_2O_3^{2-}$ thì I_2 bị khử ngay khi tạo thành theo (1), dung dịch vẫn không màu. Sự xuất hiện màu xanh lơ cho biết $S_2O_3^{2-}$ đã bị oxi hóa hoàn toàn.

4) $[I^-]$ thực tế không thay đổi: có sự suy biến của bậc theo $[I^-]$.

5) $n(H_2O_2)(t_i) = (9,88 - v_i/2)$ mmol trong đó v_i là thể tích thiosunfat đã thêm vào trước thời điểm t_i.

Vẽ $\ln n(H_2O_2) = f(t)$.

10.9. N_2 thực tế không tan trong nước:

$$V(t) = n(N_2).RT/P = \xi.RT/P.$$

gọi a là lượng $C_6H_5N_2Cl$ ban đầu; $V(\infty) = n.RT/P$. Nếu phản ứng là bậc một đối với $C_6H_5N_2Cl$, $\ln\left(\frac{a-\xi(t)}{a}\right) = -k.t.$

Vẽ $\ln\left(1-\frac{V(t)}{V(\infty)}\right) = f(t)$ được đường thẳng có độ dốc bằng $-k$, vậy $k = 2,6.10^{-3}$ phút^{-1}; $\tau_{1/2} = 266$phút.

10.10. 1) Theo định luật Beer-Lambert và cộng tính của độ hấp thụ: $D_t = l.(\varepsilon_A.[A] + \varepsilon_B.[B])$.

Với phản ứng hoàn toàn bậc 1:

$$[A](t) = [A_0].\exp(-k.t)$$

và $[B](t) = [A]_0.(1-\exp(-k.t))$.

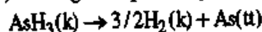
$D_0 = l.\varepsilon_A.a$ và $D_\infty = l.\varepsilon_B.a$, vậy :

$$D_t = D_\infty + [D_0 - D_\infty].\exp(-k.t)$$

2) Chỉ cần kiểm chứng rằng $\ln(D_t - D_\infty) = f(t)$ là đường thẳng; độ dốc là $-k$; $k = 6,1.10^{-3}$ phút^{-1}.

3) Không, vì đối với sự dung môi phân, bậc bị suy biến theo dung môi; phải chọn dung môi khác etanol.

10.11. 1) Phương trình phản ứng:



$$AsH_3(k) \rightarrow 3/2H_2(k) + As(tt)$$

Chứng tỏ rằng tiến độ phản ứng kèm theo sự tăng lượng khí. Vì mọi khí coi là lý tưởng nên áp suất tổng cộng và lượng khí tổng cộng liên hệ theo phương trình trạng thái:

$$n(t).RT = p(t).V$$

Ở T và V không đổi, sự tăng $n(t)$ kèm theo tăng áp suất trong bình:

$$p(t) = n(t).\frac{RT}{V}\lim_{t\to\infty} p(t) = \frac{3}{2}p(0) =$$

$$= \frac{3}{2}.P_0 = 1140 \text{ mm Hg}$$

2) $x_0(t) = x_0.\exp(-k.t) = x_0 - \xi_v(t)$ nghĩa là:

$$\xi_v(t) = x_0.(1-\exp(-k.t))$$

$$p(t) = x_0 + \xi_v(t)/2).RT,$$

nghĩa là $p(t) = P_0.\left(\frac{3-\exp(-k.t)}{2}\right)$;

$$k = -\ln[(3P_0 - 2p(t)/P_0]/t$$

Với $t = 180$ phút, $p(t) = 874$ mm Hg; suy được k: $k = 2.10^{-3}$ phút^{-1}.

3) Với phản ứng bậc một:

$$\tau_{1/2} = \ln 2/k \approx 5 \text{ h } 50 \text{ phút};$$

$$p(\tau_{1/2}) = 5.P_0/4 = 950 \text{ mm Hg}.$$

4) Nếu hằng số vận tốc nhân với 1000, phản ứng kết thúc sau 3 giờ và áp suất tổng thực tế bằng $3P_0/2$ tức là 1140 mm Hg.

Áp suất lớn hơn không thể là do có lượng khí lớn hơn đã dự tính: sự tăng này có thể do H_2 bị phân ly thành H hoặc As rắn hóa hơi.

Chấp nhận giả thiết thứ hai: As bốc hơi ở dạng phân tử As_n. Khi đó lượng khí cuối cùng là $n_0(3/2 + 1/n)$. Áp suất tương ứng với As hóa hơi là P_0/n. Do đó $n = 4$.

Vậy As hóa hơi ở dạng As_4.

10.12. 1) $\tau_{1/2} = \ln 2/k$; $t_{3/4} = \ln 4/k = 2\tau_{1/2}$.

2) Trong có hai trường hợp, có suy biến bậc theo Cl_2. Ở T và V không đổi, áp suất và nồng độ tỉ lệ thuận với nhau:

$$v = \left(-\frac{dP_{CO}}{dt}\right) = k_{bk}(P_{CO})^a, \text{ với } k_{bk} = k.(P_{Cl_2})_0^b.$$

Ở mọi thời điểm $P_{CO} + P_{Cl_2} = (P_{CO})_0$.

Thí nghiệm 1: $\tau_{1/2} = 34,5$ phút; $\tau_{3/4} = 69$ phút; $\tau_{15/16} = 138$ phút.

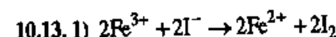
Thí nghiệm 2: $\tau_{1/2} = 4,3$ phút; $\tau_{3/4} = 8,6$phút; $\tau_{15/16} = 17,3$phút.

$a = 1$.

$$\frac{(\tau_{1/2})_{TN_1}}{(\tau_{1/2})_{TN_2}} = \frac{(k_{bk})_{TN_2}}{(k_{bk})_{TN_1}} = \left(\frac{(P_{Cl_2})_{0TN_2}}{(P_{Cl_2})_{0TN_1}}\right)^b;$$

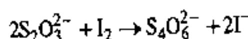
từ đó $b = 3/2$.

10.13. 1)



$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + 2I_2$$

2) Pha loãng làm chậm phản ứng của ion Fe(III) ; chuẩn I_2 bằng phản ứng hầu như tức thời:



$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

3) $\lim_{t\to 0}\left(\frac{x}{t}\right) = \left(\frac{dx}{dt}\right) = 0,23\ \mu\text{mol.L}^{-1}.s^{-1}$.

4) $v_0 = k_3.[I^-]_0^m.[Fe^{3+}]_0^n$ tương đương với:

$$\ln v_0 = \ln k_3 + m.\ln[I^-]_0 + n.\ln[Fe^{3+}]_0$$

Bảng II cho $n = 1,99 \approx 2$; bảng III cho $m = 1$; $k_3 = 8,9.(\text{mol.L}^{-1})^{-2}.\text{phút}^{-1}$.

10.14. 1) a) và b) • Bậc 1: $(a - \xi_v) = a\exp(-k_1 t)$;

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1};\ \tau_{3/4} = \frac{\ln 4}{k_1} = 2\tau_{1/2};\ \frac{\tau_{3/4} - \tau_{1/2}}{\tau_{1/2}} = 1.$$

• Bậc 2: $(a - \xi_v)^{-1} - a^{-1} = k_2.t$;

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 a};\ \tau_{3/4} = \frac{3}{k_2 a} = 3\tau_{1/2};\ \frac{\tau_{3/4} - \tau_{1/2}}{\tau_{1/2}} = 2$$

c) $a = \frac{P_{AO}}{RT}$; $a - \xi_v = \frac{P_A}{RT}$

d) Với bậc 1, các biểu thức của $\tau_{1/2}$ và $\tau_{3/4}$ không thay đổi. Với bậc 2: $\tau_{1/2} = \frac{RT}{k_2.P_{AO}}$;

$\tau_{3/4} = \frac{3RT}{k_2.P_{AO}}$ tỉ số không thay đổi.

2) a) Theo phương trình cân bằng:

$$\frac{P(t)}{P_0} = \frac{a + \xi(t)}{a};\ \frac{P_E(t)}{P_0} = \frac{a - \xi(t)}{a}.$$

Vậy: $P_E(t) = 2P_0 - P(t)$.

Với $t = 3$ phút, $P_E(t) = 160,7$ *torr*

b) $\tau_{1/2} = 25$ phút và $\tau_{3/4} = 72$phút; $\frac{\tau_{3/4} - \tau_{1/2}}{\tau_{1/2}} = 2$;

$$\frac{k_2}{RT} = \frac{1}{\tau_{1/2}.P_{AO}} = 2,2.10^{-4} \text{ torr}^{-1}.\text{phút}^{-1}$$

c) Vẽ đường $1/P_E$ theo t, nếu bậc là 2 thì được đường thẳng có độ dốc k_2/RT.

10.15. 1) Sau thời gian vô cùng, hệ đạt cân bằng hóa học và vận tốc toàn phần bằng không:

$$k_1.\left(\frac{(1-x_\infty)}{V}\right)^2 - k_2.\left(\frac{(x_\infty)}{2V}\right)^2 = 0$$

Vậy $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_\infty^2}{4.(1-x_\infty)^2} = 1,56.10^{-2}$.

2) Theo định nghĩa vận tốc phản ứng:

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[HI]}{dt} = -\frac{1}{2.V}.\frac{d(1-x)}{dt} = \frac{1}{2.V}.\frac{dx}{dt}$$

Biểu thị v từ v_1 và v_2 :

$$v = v_1 - v_2 = k_1.\left(\frac{1-x}{V}\right)^2 - k_2.\left(\frac{x}{2.V}\right)^2$$

Phương trình vi phân chi phối $x(t)$ có thể viết là:

$$\frac{V}{2.k_1}.\frac{dx}{dt} = (1-x)^2 - \frac{k_2}{4.k_1}.x^2$$

$$= \left[1 + x\left(\frac{1}{2\sqrt{k}} - 1\right)\right]\left[1 - x\left(\frac{1}{2\sqrt{k}} + 1\right)\right]$$

Các hệ số A, B và C sao cho:

$$A = \left(\frac{1}{2\sqrt{k}} + 1\right);\ B = \left(\frac{1}{2\sqrt{k}} - 1\right);\ C = \frac{2.k_1}{V}$$

3) Phương trình vi phân

$$\frac{dx}{(1-A.x).(1+B.x)} = C.dt$$

tích phân cho $\ln\left(\frac{1+B.x}{1-A.x}\right) = C.(A+B).t$

có giá trị là: $\ln\left(\dfrac{1+3.x}{1-5.x}\right) = 0,714.k_1.t$

Vẽ đường $\ln((1+3.x)/(1-5.x))$ theo thời gian được đường thẳng có độ dốc $C.(A+B)$;

Suy ra: $k_1 = 5,42.10^{-3}\,\text{mol}^{-1}.\text{L}^1.\text{phút}^{-1}$.

4) Biết K, k_1 ta tính được k_2 :

$$k_2 = 3,48.10^{-1}\,\text{mol}^{-1}.\text{L}^1.\text{phút}^{-1}$$

10.16. 1) $k_1^i.C_{Ni}^i.C_L^i - k_{-1}^i.C_{NiL}^i = 0$.

2) a) Gọi $\xi_v(t)$ là tiến độ thể tích của phản ứng và $\xi_{v\infty}$ là tiến độ ở trạng thái cân bằng

$$\delta C(t) = \delta C_{NiL}(t) = C_{NiL}(t) - C_{NiL}^f$$
$$= (C_{NiL}^i + \xi_v) - (C_{NiL}^i + \xi_{v\infty}) = (\xi_v - \xi_{v\infty})$$
$$\delta C_{Ni}(t) = C_{Ni}(t) - C_{Ni}^f$$
$$= (C_{Ni}^i - \xi_v) - (C_{Ni}^i - \xi_{v\infty}) = -\delta C(t);$$

cũng vậy: $\delta C_L(t) = -\delta C(t)$.

b)

$$\frac{dC_{NiL}}{dt} = \frac{d\delta C_{NiL}}{dt} = k_1.(C_{Ni}^f - \delta C).(C_L^f - \delta C) - k_{-1}.(C_{NiL}^f + \delta C)$$

Ở cân bằng $k_1.C_{Ni}^f.C_L^f - k_{-1}.C_{NiL}^f = 0$

Từ đó:

$$\frac{d\delta C}{dt} = k_1.(\delta C^2 - \delta C(C_{Ni}^f + C_L^f)) - k_{-1}.\delta C$$

Ở bậc một theo δC :

$$\frac{d\delta C}{dt} \approx -\delta C.(k_1.(C_{Ni}^f + C_L^f) + k_{-1}) = \frac{-\delta C}{t_R}$$

tích phân cho $\delta C(t) = \delta^0 C.\exp(-t/t_r)$

với $t_r = \dfrac{1}{(k_1.(C_{Ni}^f + C_L^f) + k_{-1})}$

d) Phép đo phổ quang vì phức có màu

3) a) Một trong hai số hạng $(C_{Ni}^f + C_L^f)$ là lớn và phép gần đúng là rất tốt.

b) $k_1 = 9,3.10^2\,\text{mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$; $k_{-1} = 0,43\text{s}^{-1}$

4) Thời gian để lan truyền nhiễu loạn phải không đáng kể so với thời gian hồi phục hệ: muốn vậy phải dùng một thể tích nhỏ của dung dịch.

10.17. 1)a) $C \rightarrow T$: $x = [C]$; $x(t) = x_0.\exp(-k.t)$.

b) $x(t) = 0,99\,x_0$ với $t = 1,44.10^3$ s.

2) a) $y_0 = \dfrac{D_0}{\varepsilon.d} = 46,0\,\mu\text{mol.L}^{-1}$.

b) $\dfrac{dx}{dt} = k_1.y - k_2.x$, với $x + y = y_0$.

$$x = \frac{k_1.y_0}{k_1+k_2}[1-\exp(-k_1+k_2)t]$$

c) Chế độ quang ổn định:

$$\frac{dx}{dt} = 0;\ \frac{k_2}{k_1} = \frac{y_\infty}{x_\infty} = 0,219$$

d) $D = \varepsilon.d.y$; $D_0 = \varepsilon.d.y_0$.

$$y = y_0 - x(t) = \frac{y_0}{k_1+k_2}[k_2 + k_1.\exp(-(k_1+k_2).t)]$$

$K = \dfrac{k_2}{k_1}$.

$$\frac{y}{y_0} = \frac{D}{D_0} = \frac{1}{1+K}(K + \exp(-1+K).k_1.t)$$

Từ đó $k_1 = \dfrac{-1}{(1+K).t}.\ln[(1+K).\dfrac{D}{D_0} - K]$

Vẽ $\ln((1+K)\dfrac{D}{D_0} - K)$ theo t :

$k_1 = 6,96.10^{-3}s^{-1}$ và $k_2 = 1,53.10^{-3}s^{-1}$.

3) a) $-\left(\dfrac{dN_T}{dt}\right)_{t=0} = N_A.V.k_1.y_0 = 5,4.10^{14}$ phân tử s^{-1}

b) $\Phi_{ht} = \Phi_0(1-10^{-\varepsilon.y_0.d}) = 4,85.10^{15}$ photon. s^{-1}

$$\varphi_{t\rightarrow c} = -\frac{1}{\Phi_{ht}}.\left(\frac{dN_T}{dt}\right)_{t=0} = 0,11.$$

11.1. Xem bài giảng

11.2. 1) Quá trình rất phức tạp và phân tử số rất lớn: a), e) h). Quá trình rất phức tạp d); j). Hệ số không nguyên : f)

2) b): $k.[CH_3].[Br]$; c) $k.[CH_3CH_3].[Br]$; g) : $k.[NH_2].[H]$; i) : $k.[Br]^3$

11.3. 1) Propan : $CH_3CH_2CH_3$; etoxyetan : $CH_3CH_2OCH_2CH_3$; diclorometan : CH_2Cl_2.

2) *Propan:*

• do đứt C – C: $^{\bullet}CH_3$ và $^{\bullet}CH_2CH_3$;

• do đứt C – H: $H^{\bullet}$ và $^{\bullet}CH_2CH_2CH_3$ hoặc $H^{\bullet}$ và $CH_3C^{\bullet}HCH_3$.

Dietyl oxit:

• do đứt C – H: $H^{\bullet}$ và $^{\bullet}CH_2CH_2OCH_2CH_3$ hoặc $H^{\bullet}$ và $CH_3C^{\bullet}HOCH_2CH_3$

• do đứt C – C: $^{\bullet}CH_3$ và $^{\bullet}CH_2OCH_2CH_3$;

• do đứt C – O: $CH_3CH_2O^{\bullet}$ và $^{\bullet}CH_2CH_3$;

Diclorometan:

• do đứt C – H: $H^{\bullet}$ và $^{\bullet}CHCl_2$;

• do đứt C – Cl: $Cl^{\bullet}$ và $^{\bullet}CH_2Cl$

11.4. 1) Dimetyl oxit: CH_3OCH_3;

• do đứt C – H (1): $H^{\bullet}$ và $^{\bullet}CH_2OCH_3$;

• do đứt C – O (2): $CH_3O^{\bullet}$ và $^{\bullet}CH_3$;

2) $\dfrac{k_1}{k_2} = \exp\left(\dfrac{E_{a2}-E_{a1}}{R.T}\right) = 9.10^{-6}$

3) 298 K: $k_2 = 1,8.10^{-45}s^{-1}$;

$\tau_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k_2} = 3,9.10^{44}$ s ! ≫ tuổi của Vũ Trụ

673 K: $k_2 = 2,7.10^{-11}s^{-1}$; $\tau_{1/2} = 2,5.10^{10}s \approx 8$ thế kỷ

CH_3OCH_3 bền vững trong những điều kiện này.

11.5. 2) $h.\nu \geq D_{Cl_2}$.

3) $\nu_{lim} = 6,1.10^{14}$ Hz ; $\lambda_{lim} = 493$ nm; xanh lục

Chú thích: Hệ thức giữa D_{AB} và ν chỉ gần đúng vì sự quang phân liên quan tới trạng thái kích thích electron của phân tử (xem H.14 Bài giảng).

11.6. 1) Br_2 không hấp thụ tia đỏ nên hơi của brom màu đỏ.

2) (1) $Br_2 + photon \rightarrow 2Br^{\bullet}$ vì photon xanh lơ ($\lambda = 470$ nm) bị hấp thụ và có đủ năng lượng.



(2) $2Br^{\bullet} + Br_2 \rightarrow Br_2 + Br_2$

3) Lúc đầu, (1) tạo $Br^{\bullet}$ nhưng (2) còn rất yếu nên $[Br^{\bullet}]$ tăng; sự tăng này ngày càng chậm vì ν_2 tăng còn ν_1 giảm. Trạng thái ổn định quang này đạt được khi $\nu_2 = \nu_1$: hai phản ứng bù trừ nhau. $\nu_1 = k_1\Phi.[Br_2]$; $\nu_2 = k_2.[Br^{\bullet}]^2.[Br_2]$

khi đó $[Br^{\bullet}] = \sqrt{\dfrac{k_1.\Phi}{k_2}}$.

4) $[Br^{\bullet}]$ được nhân với $2^{1/2}$.

11.7. 1) ν_0 thay đổi khi [Ar] thay đổi do đó Ar tham gia vào phản ứng.

2) Vẽ $\ln(\nu_0) = f[I^{\bullet}]_0$ với [Ar] cố định : bậc 2 đối với $I^{\bullet}$.

Vẽ $\ln(\nu_0) = f([Ar])$ với $[I^{\bullet}]_0$ cố định: bậc 1 đối với Ar.

3) $k = 8,6.10^9\,\text{mol}^{-2}.\text{L}^2.s^{-1}$

11.8. 1) Etan và propanon; sự có mặt O – O đặc trưng cho một peoxit.

2) không, vì nó không có chuỗi đóng nào.

3) $-\dfrac{d[ROOR]}{dt} = \nu_1$; $\dfrac{d[C_2H_6]}{dt} = \nu_3$;

$\dfrac{d[(CH_3)_2CO]}{dt} = \nu_2$; không.

4) $(\alpha)\ \dfrac{d[^{\bullet}CH_3]}{dt} = v_2 - 2v_3 \approx 0;$

$(\beta)\ \dfrac{d[(CH_3)_3CO^{\bullet}]}{dt} = 2v_1 - v_2 \approx 0:$

Khi đó :

$$-\frac{d[ROOR]}{dt} = \frac{d[C_2H_6]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[(CH_3)_2CO]}{dt} = v;$$

$v = v_1 = k_1.[ROOR]^1$.

5) Liên kết yếu nhất là $O-O$;

11.9. 1) d) c) a) b). $H_2 + Cl_2 = 2HCl$

2) $Q_r = -185\ kJ.mol^{-1}$.

3) 12.10^{18} photon; 5,3J. Năng lượng cung bởi ánh sáng không đáng kể so với nhiệt lượng của phản ứng: $2Q_n$: quang năng ở đây chỉ có vai trò động học (đó không phải là trường hợp như quang tổng hợp diệp lục).

11.10. $\dfrac{d[H_2O]}{dt} = 2v_3$

Vì giai đoạn (2) quyết định động học nên

$$v_3 = v_2 = k_2.[N_2O_2].[H_2]$$

Ở mọi thời điểm $v_1 \approx v_{-1}$ nên $k_1.[NO]^2 = k_{-1}.[N_2O_2]$;

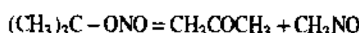
Vậy $[N_2O_2] = k_1.[NO]^2 / k_{-1}$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{2k_1.k_2}{k_{-1}}.[H_2].[NO]^2$$

11.11. 1) $(CH_3)_3C-O-N=O$

2) (2) chứng tỏ rằng $RO^{\bullet}$ là $(CH_3)_3C-O^{\bullet}$

(3) Không, vì nó không có chuỗi đóng nào. Tổng kết (1) + (2) + (3) cho:



$$(CH_3)_3C-ONO = CH_3COCH_3 + CH_3NO$$

4) $-\dfrac{d[RONO]}{dt} = v_1;\ \dfrac{d[CH_3NO]}{dt} = v_3;\ \dfrac{d[CH_3CO]}{dt} = v_2$

Theo A.E.Q.S : $v_3 = v_2 = v_1 = k_1.[RONO]^1$

11.12.1) $A = B + C$

2) $\dfrac{d[A^*]}{dt} = v_1 - (v_{-1} + v_2) \approx 0$. Nghĩa là

$$k_1.[A]^2 - [A^*].(k_{-1}.[A] + k_2) \approx 0$$

và $$[A^*] = \frac{k_1.[A]^2}{(k_{-1}[A] + k_2)}$$

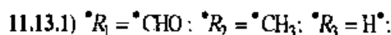
3) $-\dfrac{d[A]}{dt} = v_1 - v_{-1};\ \dfrac{d[B]}{dt} = \dfrac{d[C]}{dt} = v_2$.

Theo A.E.Q.S.: $v_1 - v_{-1} = v_2$;

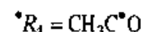
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1.k_2[A]^2}{(k_{-1}.[A] + k_2)}$$

4) Áp suất P tỉ lệ thuận với nồng độ phân tử : $k_{-1}.[A]$ tăng theo P ; nếu $k_{-1}[A]$ đủ lớn so với k_2 thì : $v \approx \dfrac{k_1.k_2}{k_{-1}}.[A]$; dưới áp suất yếu, $v \approx k_1.[A]^2$.

5) Dưới áp suất mạnh $E_a = E_{a1} + E_{a2} - E_{a-1}$; dưới áp suất rất yếu, $E_a = E_{a1}$.

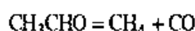


11.13.1) $^{\bullet}R_1 = {}^{\bullet}CHO$: $^{\bullet}R_2 = {}^{\bullet}CH_3$; $^{\bullet}R_3 = H^{\bullet}$;



$^{\bullet}R_4 = CH_3C^{\bullet}O$

2) Sự lan truyền bởi chuỗi đóng (4) + (5), tổng kết là :



$$CH_3CHO = CH_4 + CO$$

3) (1) : Khơi mào : (2) + (3): truyền ; (4) + (5) : lan truyền ; (6) kết thúc.

4) Vận tốc v của sự biến mất etanal E :

$$v = -\frac{d[E]}{dt} = v_1 + v_3 + v_5$$

$$= k_1.[E] + k_3.[E].[^{\bullet}CH_3] + k_5.[E].[H^{\bullet}]$$

A.E.Q.S. cho nồng độ các chất trung gian phản ứng :

$(\alpha): \dfrac{d[^{\bullet}CH_3]}{dt} = v_1 + v_4 - v_5 - 2v_6 \approx 0$

$(\beta): \dfrac{d[^{\bullet}CHO]}{dt} = v_1 - v_2 \approx 0.$

$(\delta): \dfrac{d[H^{\bullet}]}{dt} = v_2 - v_3 \approx 0$

$(\gamma): \dfrac{d[CH_3C^{\bullet}O]}{dt} = v_3 - v_4 + v_5 \approx 0$

$(\beta) + (\delta) \approx 0 \Rightarrow v_1 - v_3 \approx 0$ từ đó : $v = 2v_1 + v_5$

$(\alpha) + (\beta) + (\gamma) + (\delta) \approx 0 \Rightarrow 2v_1 - 2v_6 \approx 0$

Từ đó : $k_1.[E] = k_6[^{\bullet}CH_3]^2$

$$v = -\frac{d[E]}{dt} = 2k_1.[E] + k_5\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}.[E]^{3/2}$$

Phản ứng không chấp nhận bậc.

5) Với những dây chuyền dài, vận tốc lan truyền lớn hơn nhiều so với vận tốc khơi mào hoặc mạch đứt nghĩa là $v_1 \ll v_5$ vậy :

$$v = -\frac{d[E]}{dt} \approx k_5.\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}.[E]^{3/2}$$

bậc biểu kiến là 3/2 .

Tổng kết chính là ở pha lan truyền.

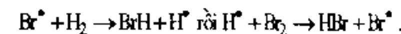
11.14.1) $1s^2 2s^2 2p^4$. Theo quy tắc Hund, $^{\bullet}O^{\bullet}$ là một gốc.

2) Nó nhận những nguyên tử H và hấp thụ năng lượng giải phóng bởi tái kết hợp H thành H^2 .

3) Tâm hoạt tính $H^{\bullet}$ tạo bởi (1) bị tiêu thụ bởi (2) nhưng được tái sinh bởi (3) và (4): chuỗi (2) + (3) + (4) là tự trị so với (1): phản ứng này là phản ứng dây chuyền.

(1): khơi mào; (2) + (3) + (4): lan truyền; (5) kết thúc.

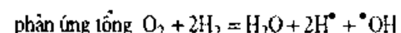
4) HBr : lan truyền bởi chuỗi đóng



$Br^{\bullet} + H_2 \rightarrow BrH + H^{\bullet}$ rồi $H^{\bullet} + Br_2 \rightarrow HBr + Br^{\bullet}$.

tổng kết $H_2 + Br_2 = 2HBr$.

H_2O : lan truyền bởi chuỗi đóng (2) + (3) + (4)



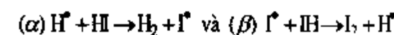
phản ứng tổng $O_2 + 2H_2 = H_2O + 2H^{\bullet} + {}^{\bullet}OH$.

Sau chuỗi lan truyền, các tâm hoạt tính không bị tiêu thụ hết; ngược lại, nhiều tâm mới được tạo ra, có thể tạo những dây chuyền mới: dây chuyền phân nhánh.

11.15. 1) Phải vì $N_A.h.v > D_{HI}$, $v_1 = k_1.\Phi_a$

2) $HI + I^{\bullet}$; $H^{\bullet} + HI$; $H^{\bullet} + I^{\bullet}$; $[HI] \gg [I^{\bullet}]$ và $[H^{\bullet}]$: có khả năng nhất là những va chạm với HI.

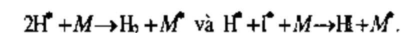
3) Về mặt hình học, những cưỡng bức của 2 quá trình :



$(\alpha)\ H^{\bullet} + HI \rightarrow H_2 + I^{\bullet}$ và $(\beta)\ I^{\bullet} + IH \rightarrow I_2 + H^{\bullet}$

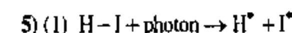
là như nhau. Nồng độ các chất phản ứng cũng như nhau vì $I^{\bullet}$ và $H^{\bullet}$ được tạo thành từ phản ứng (1). Những va chạm hiệu quả nhất là những va chạm mà hàng rào năng lượng là thấp nhất. Tính nhiệt phản ứng của hai quá trình : $Q_{r\alpha} = D_{HI} - D_{H_2} = -137\ kJ.mol^{-1}$; $Q_{r\beta} = D_{HI} - D_{I_2} = +148\ kJ.mol^{-1}$. Quá trình β, thu năng lượng, có hàng rào năng lượng $\geq Q_{r\beta}$ còn quá trình α, phát năng lượng, có hàng rào năng lượng nhỏ hơn nhiều: những va chạm hiệu quả nhất là α.

4) Xem bài giảng $2I^{\bullet} + M \rightarrow I_2 + M^{\bullet}$ hoặc

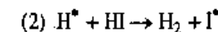


$2H^{\bullet} + M \rightarrow H_2 + M^{\bullet}$ và $H^{\bullet} + I^{\bullet} + M \rightarrow HI + M^{\bullet}$.

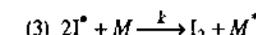
Quá trình càng hiệu quả nếu năng lượng mà đối tác va chạm phải loại do càng nhỏ: Sự tái kết hợp chính là của các nguyên tử iot (càng hơn thế vì $H^{\bullet}$ đã chủ yếu bị tiêu thụ bởi α).



5) (1) $H-I + \text{photon} \rightarrow H^{\bullet} + I^{\bullet}$



(2) $H^{\bullet} + HI \rightarrow H_2 + I^{\bullet}$



(3) $2I^{\bullet} + M \xrightarrow{k} I_2 + M^{\bullet}$

6) không

7) $v = -\dfrac{1}{2}\dfrac{d[HI]}{dt} = \dfrac{d[H_2]}{dt} = \dfrac{d[I_2]}{dt} = v_1 = k_1.\Phi_a$